

# Mineraloške, geokemijske, pedofizikalne i mikromorfološke značajke paleotla smještenog na dnu les-paleotlo sekvence na Savudriji, Istra

---

**Baniček, Ivona**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:224814>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-30**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geologije

**MINERALOŠKE, GEOKEMIJSKE, PEDOFIZIKALNE I  
MIKROMORFOLOŠKE ZNAČAJKE PALEOTLA SMJEŠTENOG NA  
DNU LES-PALEOTLO SEKVENCE NA SAVUDRIJI, ISTRA**

Diplomski rad

Ivona Baniček

G-211

Zagreb, 2016.

*Zahvaljujem...*

*mentoru prof. dr. sc. Goranu Durnu na predloženoj temi, pomoći, strpljenju i povjerenju prilikom izrade te ukazanoj prilici za sudjelovanje na projektu, nadam se da Vas nisam razočarala,*

*dr. sc. Lari Wachi i dr. sc. Vlatku Brčiću na savjetima i podršci,*

*doc. dr. sc. Urošu Barudžiji na pomoći sa terenskim istraživanjima,*

*dr. sc. Michaeli Hruškovej Hasan na pomoći i motivaciji pri izradi,*

*Nevenu Tadeju, dipl. ing. geol. na savjetima, pomoći i druženju pri izradi,*

*gospođi Nadi Čegec i gospođi Branki Prši na nezamjenjivoj pomoći sa laboratorijskim istraživanjima bez čega rada ne bi ni bilo,*

*Tomislavu Brenku, mag. geol. na grafičkoj podršci i motivaciji tijekom pisanja rada,*

*Matku Patekaru, mag. geol. čiji savjeti su bili više no dobrodošli te*

*obitelji i prijateljima na strpljenju i podršci koja se na kraju isplatila.*

**MINERALOŠKE, GEOKEMIJSKE, PEDOFIZIKALNE I MIKROMORFOLOŠKE ZNAČAJKE  
PALEOTLA SMJEŠTENOG NA DNU LES-PALEOTLO SEKVENCE NA SAVUDRIJI, ISTRA**

IVONA BANIČEK

*Diplomski rad izrađen:* Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet  
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine  
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

**Sažetak**

Cilj ovog rada bio je istražiti mineraloške, geokemijske, pedofizikalne i mikromorfološke značajke tla razvijenog na glacijalnom lesu Savudrije. Terenskim istraživanjima detaljno su opisana morfološka svojstva horizonata te su uzeti uzorci duž cijelog pedosedimentnog kompleksa. Fokus istraživanja ovog rada je stratigrafski najdonji dio profila koji obuhvaća četiri uzorka lesa i crvenog paleotla. Laboratorijskim istraživanjima napravljena je detaljna kemijska analiza, analiza željeza i mangana topivih u ditonitu i oksalatu, fizikalno-kemijska analiza tla, granulometrija, analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcijske analize, optički (OSL) i infracrveno (IRSL) stimulirana luminiscencija te mikromorfološka analiza preparata. Najvažniji zaključci ovog rada su:

- (1) Istraživanja su pokazala da je crveno paleotlo nastalo procesom ocrvenjivanja (rubifikacije) dominantno lesnog supstrata. Prije nastanka crvenog paleotla na površini krednog vapnenca, postojalo je još starije tlo koje je erodirano. Dokaz tomu su brojni pedorelikti koji su pronađeni u crvenom paleotlu, a predstavljaju djeliće tog starijeg paleotla. Procesi dekalifikacije i bisialitizacije su bili izrazito važni tijekom trošenja paleotala. Terenskim istraživanjima utvrđeni su slijedeći horizonti: Ck<sub>2</sub> (4910) – BC (4906) – Bg<sub>2</sub> (4907) – Bg (4908) – R (prema WRB, 2006).
- (2) Starost pedosedimentnog kompleksa odgovara OIS-4 stadiju. Najdonji uzorak (SAV 1; pozicija uzorka 4907) (Bg<sub>2</sub>) uslijed pedogenetskih procesa ima vjerojatno podcijenjenu starost.
- (3) Frakcija čestica glina svih analiziranih uzoraka sadrži tinjčaste minerale, dobro i loše kristaliziran kaolinit, getit, 14 Å minerale i miješanoslojne minerale glina. S obzirom na mineralni sastav, udjele DCB topivih Fe oksida te odsustvo glinenih prevlaka, važno je istaknuti da se crveno paleotlo pedosedimentnog kompleksa Savudrije razlikuje od većine crvenica do sada istraživanih u Istri.

*Ključne riječi:* les, paleotlo, kvartar, paleoklimatska rekonstrukcija, luminiscencija, Savudrija, Istra

*Diplomski rad sadrži:* 107 str., 57 slika, 21 tablica i 77 ref.

*Jezik izvornika:* hrvatski

*Diplomski rad pohranjen:* knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

*Mentor:* Prof. dr. sc. Goran Durn

*Ocjenjivači:* Prof. dr. sc. Goran Durn

Prof. dr. sc. Ivan Sondi

Doc. dr. sc. Stanko Ružičić

*Datum obrane:* 27. rujna, 2016. godine



**MINERALOGICAL, GEOCHEMICAL, PEDOPHYSICAL AND MICROMORPHOLOGICAL  
PROPERTIES OF PALEOSOL DEVELOPED ON THE BOTTOM OF LOESS-PALEOSOL  
SEQUENCE IN SAVUDRIJA, ISTRIA**

IVONA BANIČEK

Thesis completed in: University of Zagreb  
Faculty of Mining, Geology and Petroleum engineering  
Institute of Mineralogy, Petrology and Mineral deposits,  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

**Abstract**

The aim of this Thesis is to investigate mineralogical, geochemical, pedophysical and micromorphological properties of the soil that is developed on glacial loess on the Savudrija peninsula. During the field investigation, the morphological properties of each horizon were described in detail and samples were taken along the pedosediment complex. This Thesis is focused on the lowermost part of the profile which includes four samples of loess and red paleosol. Laboratory work consisted of a detailed chemical analysis, analysis of iron and manganese oxides and hydroxides soluble in oxalate and dithionite, physical and chemical analysis of the paleosols, particle size analysis, mineral composition analysis using the X-ray diffraction method, optical and infrared stimulated luminescence and lastly, a micromorphological analysis of thin sections. The most important conclusions of this Thesis are as follows:

- (1) The investigation showed that the red paleosol formed by the process of rubification from a dominant loess parent material. Prior to this, there was an older paleosol situated on the surface of the Cretaceous limestone, but it was eroded. This is proved by the presence of pedorelicts found in the red paleosol which represent fragments of this older paleosol. The processes of decalcification and bisialitization were important during the formation of the paleosol. The following horizon stratification was formed: Ck<sub>2</sub> (4910) – BC (4906) – Bg<sub>2</sub> (4907) – Bg (4908) – R (WRB, 2006).
- (2) The age of the pedosediment complex correlates with the OIS-4 stage. The lowermost sample SAV 1 corresponds to the 4907 (Bg<sub>2</sub>) sample and probably has an underestimated age due to pedogenic processes.
- (3) The clay fraction of all analysed samples contains illitic material, good and poorly crystallized kaolinite, goethite, 14 Å minerals and mixed layer clay minerals. Mineral composition, content of dithionite soluble iron and the lack of clay coatings clearly indicate that the red paleosol situated at the bottom of Savudrija pedosedimentary complex is different from the majority of terra rossa soils in Istria.

*Keywords:* loess, paleosol, Quaternary, paleoclimatic reconstruction, luminescence dating, Savudrija, Istria

*Thesis contains:* 107 pages, 57 figures, 21 tables and 77 references

*Original in:* Croatian

*Thesis stored in:* Library of the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

*Supervisor:* Prof. dr. sc. Goran Durn

*Reviewers:* Prof. dr. sc. Goran Durn

Prof. dr. sc. Ivan Sondi

Doc. dr. sc. Stanko Ružičić

*Date of presentation:* 27<sup>th</sup> of September, 2016.

# Sadržaj

<b>1. Uvod</b> .....	1
<b>2. Geografski položaj istraživanog područja</b> .....	2
<b>3. Geološki pregled istraživanog područja</b> .....	3
3.1. Geološke značajke terena .....	3
3.2. Dosadašnja istraživanja .....	5
3.3. Nastanak lesa i glacijacije .....	6
<b>4. Metode istraživanja</b> .....	8
4.1. Terenska istraživanja .....	8
4.2. Laboratorijske metode .....	10
4.2.1. Priprema uzoraka .....	10
4.2.2. Kemijska analiza .....	11
4.2.3. Geokemijski omjeri .....	11
4.2.4. Analiza topivog željeza i mangana u ditionit-citrat-bikarbonatu i oksalatu primjenom atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS) .....	14
4.2.5. Kapacitet kationske zamjene (CEC) i stupanj saturacije bazama (B) .....	17
4.2.6. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu .....	18
4.2.7. Fizikalno-kemijska analiza tla .....	24
4.2.8. Određivanje starosti istraživanih naslaga .....	25
4.3. Mikropedološka analiza .....	27
4.3.1. Definicije osnovnih termina u mikromorfologiji .....	29
<b>5. Rezultati</b> .....	32
5.1. Terenska istraživanja .....	32
5.2. Laboratorijska istraživanja .....	37
5.2.1. Rezultati kemijske analize .....	37
5.2.2. Rezultati geokemijskih omjera .....	41
5.2.3. Rezultati analize željeza i mangana topivih u ditionit-citrat-bikarbonatu i oksalatu .....	48
5.2.4. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu .....	54
5.2.5. Rezultati fizikalno-kemijske analize tla .....	67
5.2.6. Rezultati određivanja starosti istraživanih naslaga .....	70
5.3. Rezultati mikropedološke analize .....	71
<b>6. Diskusija</b> .....	92
<b>7. Zaključak</b> .....	97
<b>8. Literatura</b> .....	99

## Popis slika

<i>Slika 2-1. Područje istraživanja (Google karte) .....</i>	<i>2</i>
<i>Slika 3-1. Savudrijski poluotok na OGK Trst M 1:100 000 (Geološki zavod Ljubljana i Institut za geološka istraživanja Zagreb, 1951. – 1964.) .....</i>	<i>4</i>
<i>Slika 4-1. Profil pedosedimentnog kompleksa Savudrije.....</i>	<i>9</i>
<i>Slika 4-2. Filtracija tijekom izvedbe CEC metode .....</i>	<i>18</i>
<i>Slika 4-3. Uzorak na foliji prije stavljanja na parnu kupelj .....</i>	<i>21</i>
<i>Slika 4-4. Uređaj za izradu orijentiranih preparata.....</i>	<i>23</i>
<i>Slika 4-5. Mikromorfološki preparati sa mjestom uzorkovanja na profilu (nedostaje Savudrija 6 na prikazu) .....</i>	<i>28</i>
<i>Slika 4-6. Primjer Kubienine kutije za uzorkovanje (izvor: <a href="http://www.thin.stir.ac.uk/consultancy/">http://www.thin.stir.ac.uk/consultancy/</a>) .....</i>	<i>29</i>
<i>Slika 5-1. Podjela horizonata na dijelu pedosedimentnog kompleksa obrađivanom u ovom radu.....</i>	<i>36</i>
<i>Slika 5-2. Graf raspodjele glavnih oksida u profilu.....</i>	<i>38</i>
<i>Slika 5-3. Graf raspodjele najzanimljivijih elemenata u tragovima i REE u profilu (uzorak 4905 predstavlja 4910).....</i>	<i>40</i>
<i>Slika 5-4. Omjer Al/Si sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910).....</i>	<i>42</i>
<i>Slika 5-5. Omjer Ti/Al sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910).....</i>	<i>43</i>
<i>Slika 5-6. Omjer <math>\Sigma</math>Baza /Al sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910).....</i>	<i>43</i>
<i>Slika 5-7. Omjer <math>\Sigma</math>Baza /Ti sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910).....</i>	<i>44</i>
<i>Slika 5-8. Omjer Ba/Sr sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910).....</i>	<i>44</i>
<i>Slika 5-9. Omjer La/Ce sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910).....</i>	<i>45</i>
<i>Slika 5-10. Omjer Sm/Nd sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910).....</i>	<i>45</i>
<i>Slika 5-11. Omjer U/Th sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910).....</i>	<i>46</i>
<i>Slika 5-12. CIA omjer sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910).....</i>	<i>47</i>

<b>Slika 5-13.</b> CIA omjer sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910).....	48
<b>Slika 5-14.</b> Grafički prikaz udjela željeza otopljenog DCB metodom kroz obrađivani dio profila (4905 predstavlja uzorak 4910).....	49
<b>Slika 5-15.</b> Grafički prikaz udjela željeza otopljenog OKS metodom kroz obrađivani dio profila (4905 predstavlja 4910).....	49
<b>Slika 5-16.</b> Grafički prikaz udjela mangana otopljenog DCB metodom kroz obrađivani dio profila .....	50
<b>Slika 5-17.</b> Grafički prikaz udjela mangana otopljenog OKS metodom kroz obrađivani dio profila .....	51
<b>Slika 5-18.</b> Udjeli ukupnog željeza ( $Fe_t$ ) te željeza otopljenog DCB ( $Fe_d$ ) i OKS ( $Fe_o$ ) metodom (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910).....	52
<b>Slika 5-19.</b> Omjeri željeza otopljenog DCB ( $Fe_d$ ) i OKS ( $Fe_o$ ) metodom te ukupnog željeza ( $Fe_t$ ) (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910).....	52
<b>Slika 5-20.</b> Udjeli ukupnog mangana ( $Mn_t$ ) te mangana otopljenog DCB ( $Mn_d$ ) i OKS ( $Mn_o$ ) metodom (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910).....	53
<b>Slika 5-21.</b> Omjeri mangana otopljenog DCB ( $Mn_d$ ) i OKS ( $Mn_o$ ) metodom te ukupnog mangana ( $Mn_t$ ) (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910).....	54
<b>Slika 5-22.</b> Difrakcijske slike globalnih uzoraka 4910, 4906, 4907 i 4908. Tumač kratica: Qtz – kvarc, Pl – plagioklas, Kfs – K feldspat, T – tinjčasti minerali, Chl – klorit, Dol – dolomit, Cal – kalцит, Kln – kaolinit, $14 \text{ \AA}$ – filosilikati sa $d_{001}$ na $14 \text{ \AA}$ , Gt – getit, Hem – hematit.....	58
<b>Slika 5-23.</b> Difrakcijske slike neotopljenih ostataka (nakon otapanja karbonata) uzoraka 4910, 4906, 4907 i 4908. Tumač kratica: Qtz – kvarc, Pl – plagioklas, T – tinjčasti minerali, Chl – klorit, Kln – kaolinit, Gt – getit, Hem – hematit.....	59
<b>Slika 5-24.</b> Difrakcijske slike glinovitih frakcija (nakon otapanja karbonata) uzoraka 4910, 4906, 4907 i 4908. Tumač kratica: Qtz – kvarc, Chl – klorit, Ill – illit, $14 \text{ \AA}$ – filosilikati sa $d_{001}$ na $14 \text{ \AA}$ , Hem – hematit, Gt – getit, Kln – kaolinit, Mgt – magnetit, Vrm – vermikulit.....	60
<b>Slika 5-25.</b> Difrakcijske slike glinovite frakcije (nakon otapanja karbonata) uzorka 4910: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s $K^+$ , C - uzorak tretiran s $K^+$ saturiran s etilen-glikolom, D - uzorak tretiran s $K^+$ saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s $K^+$ žaren na $350^\circ\text{C}$ , F - uzorak tretiran s $K^+$ žaren na $550^\circ\text{C}$ , G – uzorak tretiran s $Mg^{2+}$ , H - uzorak tretiran s $Mg^{2+}$ saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s $Mg^{2+}$ žaren na $350^\circ\text{C}$ , J - uzorak tretiran s $Mg^{2+}$ žaren na $550^\circ\text{C}$ ; K – difrakcijska linija 060; uzorak A je neorijentiran, a uzorci B – J su orijentirani. Tumač kratica: Kln – kaolinit, Chl – klorit, Gt – getit, Hem – hematit, Ill – illit, Qtz – kvarc, $Kln_D$ – dobro kristalizirani kaolinit, P – difrakcijske linije pločice na kojoj je taložen uzorak. ....	61
<b>Slika 5-26.</b> Difrakcijske slike glinovite frakcije (nakon otapanja karbonata) uzorka 4906: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s $K^+$ , C - uzorak tretiran s $K^+$ saturiran s etilen-	

glikolom, D - uzorak tretiran s  $K^+$  saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s  $K^+$  žaren na  $350^\circ\text{C}$ , F - uzorak tretiran s  $K^+$  žaren na  $550^\circ\text{C}$ , G – uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$ , H - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  žaren na  $350^\circ\text{C}$ , J - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  žaren na  $550^\circ\text{C}$ ; K – difrakcijska linija 060; uzorak A je neorijentiran, a uzorci B – J su orijentirani. Tumač kratica: Kln – kaolinit, Chl – klorit, Gt – getit, Hem – hematit, Ill – illit, Qtz – kvarc, MM – mješanoslojni minerali, Kln<sub>D</sub> – dobro kristalizirani kaolinit, P – difrakcijske linije pločice na kojoj je taložen uzorak. .... 62

**Slika 5-27.** Difrakcijske slike glinovite frakcije (nakon otapanja karbonata) uzorka 4907: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s  $K^+$ , C - uzorak tretiran s  $K^+$  saturiran s etilen-glikolom, D - uzorak tretiran s  $K^+$  saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s  $K^+$  žaren na  $350^\circ\text{C}$ , F - uzorak tretiran s  $K^+$  žaren na  $550^\circ\text{C}$ , G – uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$ , H - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  žaren na  $350^\circ\text{C}$ , J - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  žaren na  $550^\circ\text{C}$ ; K – difrakcijska linija 060; uzorak A je neorijentiran, a uzorci B – J su orijentirani. Tumač kratica: Kln – kaolinit, Chl – klorit, Gt – getit, Hem – hematit, Ill – illit, Qtz – kvarc, MM – mješanoslojni minerali, Kln<sub>D</sub> – dobro kristalizirani kaolinit, P – difrakcijske linije pločice na kojoj je taložen uzorak. .... 63

**Slika 5-28.** Difrakcijske slike glinovite frakcije (nakon otapanja karbonata) uzorka 4908: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s  $K^+$ , C - uzorak tretiran s  $K^+$  saturiran s etilen-glikolom, D - uzorak tretiran s  $K^+$  saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s  $K^+$  žaren na  $350^\circ\text{C}$ , F - uzorak tretiran s  $K^+$  žaren na  $550^\circ\text{C}$ , G – uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$ , H - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  žaren na  $350^\circ\text{C}$ , J - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  žaren na  $550^\circ\text{C}$ ; K – difrakcijska linija 060; uzorak A je neorijentiran, a uzorci B – J su orijentirani. Tumač kratica: Kln – kaolinit, Chl – klorit, Gt – getit, Hem – hematit, Ill – illit, Qtz – kvarc, MM – mješanoslojni minerali, Kln<sub>D</sub> – dobro kristalizirani kaolinit, P – difrakcijske linije pločice na kojoj je taložen uzorak. .... 64

**Slika 5-29.** Geološki stup pedosedimentološkog kompleksa Savudrije sa horizontima ..... 68

**Slika 5-30.** Rezultati datiranja OSL i IRSL  $290^\circ\text{C}$  na mineralima kvarca i feldspata na istraživanim uzorcima iz Savudrije (prema ZHANG et al., u pripremi) (LISIECKI i RAYMO, 2005) ..... 71

**Slika 5-31.** Geološki stup pedosedimentnog kompleksa Savudrije sa rasporedom uzoraka analiziranih u ovome radu i pripadajućom litologijom ..... 72

**Slika 5-32.** Mikromorfološki preparati Savudrije obrađivanog dijela pedosedimentnog kompleksa ..... 74

**Slika 5-33.** Savudrija 1 sa primjerom: a) rizokonkrecije i kanala, b) aglomeracije kalcita kao Ca nodule i c) Fe nodulom sa uklopkom starijeg tla ..... 76

**Slika 5-34.** Savudrija 1 – Fe presvučena konkrecija ..... 77

**Slika 5-35.** Savudrija 2 sa primjerom: a) pedorelikta sa uklopkom starijeg tla, b) Ca prevlaka na rubovima kanala i c) organske tvari ..... 78

**Slika 5-36.** Savudrija 3 sa primjerom: a) kontakta svijetlijeg i crvenog matriksa, b) aglomeracija Fe impregniranih nodula i c) Ca prevlake u kanalima ..... 80

<i>Slika 5-37. Zrno rožnjaka koje je kalcitizirano (N).....</i>	<i>81</i>
<i>Slika 5-38. Zrno rožnjaka koje je kalcitizirano (+N).....</i>	<i>81</i>
<i>Slika 5-39. Savudrija 4 sa primjerom: a) ksenoklasta iz donjeg horizonta, b) rizokonkrecije sa kalcitom na rubovima i c) fosil puža.....</i>	<i>83</i>
<i>Slika 5-40. Savudrija 4 sa kalcitima i Fe nodulama (N).....</i>	<i>84</i>
<i>Slika 5-41. Savudrija 4 sa kalcitima i Fe nodulama (+N).....</i>	<i>84</i>
<i>Slika 5-42. Savudrija 5 sa primjerom: a) Fe nodule, b) kontakta krotovine i lesa i c) kontakt unutar krotovine.....</i>	<i>86</i>
<i>Slika 5-43. Kontakt krotovine i lesa (N).....</i>	<i>86</i>
<i>Slika 5-44. Aglomeracija zrna kalcita (N).....</i>	<i>88</i>
<i>Slika 5-45. Aglomeracija zrna kalcita (+N).....</i>	<i>88</i>
<i>Slika 5-46. Rizokonkrecija (N).....</i>	<i>88</i>
<i>Slika 5-47. Savudrija 6 sa primjerom: a) ksenoklasta iz dubljih horizonata i b) kontaktom lesa i krotovine sa rizokonkrecijama.....</i>	<i>90</i>
<i>Slika 5-48. Osnovna masa lesa sa zrnima kvarca, kalcita i Fe nodula (N).....</i>	<i>91</i>

## Popis tablica

<b>Tablica 4-1.</b> Popis laboratorijskih i terenskih oznaka uzoraka, dubina na kojoj su uzorkovani te pripadajući mikromorfološki preparati .....	8
<b>Tablica 4-2.</b> Značenje i formule korištenih geokemijskih omjera (SHELDON i TABOR, 2009).....	12
<b>Tablica 5-1.</b> Terenski zapisnik profila Savudrija .....	32
Nastavak <b>Tablice 5-1</b> .....	33
Nastavak <b>Tablice 5-1</b> .....	34
<b>Tablica 5-2.</b> Podjela horizonata pedosedimentnog kompleksa sa odgovarajućim laboratorijskim brojevima obrađivanih uzoraka.....	35
<b>Tablica 5-3.</b> Prikaz uzoraka po dubini te pripadajućih vrijednosti tona (eng. hue), svjetline (eng. value) i intenziteta boje (eng. chroma). .....	37
<b>Tablica 5-4.</b> Distribucija glavnih oksida i gubitka žarenjem (G. Ž.) (u tež. %) u analiziranim uzorcima.....	37
<b>Tablica 5-5.</b> Prikaz elemenata u tragovima (u ppm) u analiziranim uzorcima. ....	39
<b>Tablica 5-6.</b> Prikaz najinteresantnijih lantanida (u ppm) analiziranih uzoraka. ....	40
<b>Tablica 5-7.</b> Omjeri za kvantifikaciju pedogenetskih procesa ( $\Sigma Baza = \Sigma(Ca, Mg, Na, K)$ ) .....	41
<b>Tablica 5-8.</b> Omjeri CIA i CIW koji kvantificiraju indekse trošenja. ....	46
<b>Tablica 5-9.</b> Rezultati mjerenja DCB i OKS metodom otopljenog željeza pomoću AAS-a te izračunati statistički parametri.....	48
<b>Tablica 5-10.</b> Rezultati mjerenja DCB i OKS metodom otopljenog mangana pomoću AAS-a te izračunati statistički parametri.....	50
<b>Tablica 5-11.</b> Rezultati mjerenja ukupnog ( $Fe_t$ ) te DCB ( $Fe_d$ ) i OKS ( $Fe_o$ ) metodom otopljenog željeza i pripadajući omjeri. ....	51
<b>Tablica 5-12.</b> Rezultati mjerenja ukupnog ( $Mn_t$ ) te DCB ( $Mn_d$ ) i OKS ( $Mn_o$ ) metodom otopljenog mangana i pripadajući omjeri. ....	53
<b>Tablica 5-13.</b> Semikvantitativni mineralni sastav globalnog uzorka (udjeli u mas. %). + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), - mineral nije utvrđen u uzorku, ? – mineralna faza nije pouzdano utvrđena, S – mineral iz niza spinela, T – tinjčasti minerali, MM – miješanoslojni minerali, AC – amorfna komponenta. ....	55
<b>Tablica 5-14.</b> Semikvantitativni mineralni sastav netopivog ostatka nakon otapanja karbonata (udjeli u mas. %). + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), - mineral nije utvrđen u uzorku, ? –	

*mineralna faza nije pouzdano utvrđena, S – mineral iz niza spinela, T – tinjčasti minerali, MM – miješanoslojni minerali, AC – amorfna komponenta. .... 56*

**Tablica 5-15.** *Semikvantitativni mineralni sastav glinovite frakcije (udjeli u mas. %). + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), - mineral nije utvrđen u uzorku, ? – mineralna faza nije pouzdano utvrđena, S – mineral iz niza spinela, Ill – illitični materijal, MM – miješanoslojni minerali, NIM – nepravilno interstratificirani minerali, AC – amorfna komponenta. .... 57*

**Tablica 5-16.** *Granulometrijska analiza donjeg dijela pedološkog profila Savudrija. Tumač kratica: PrG - praškasta glina, Prl - praškasta ilovača..... 67*

**Tablica 5-17.** *Fizikalna svojstva analiziranog donjeg dijela pedološkog profila Savudrija. Tumač kratica: Mv - momentalna vlaga, Kv - retencijski kapacitet za vodu,  $\varphi_v$  - volumna gustoća,  $\varphi_c$  - gustoća čvrstih čestica, P - poroznost, Kz - kapacitet za zrak..... 68*

**Tablica 5-18.** *Kemijska svojstva analiziranog donjeg dijela pedološkog profila Savudrija ..... 69*

**Tablica 5-19.** *Popis mikromorfoloških preparata, dubine uzorkovanja te korespondirajući laboratorijski brojevi uzoraka..... 71*



# 1. Uvod

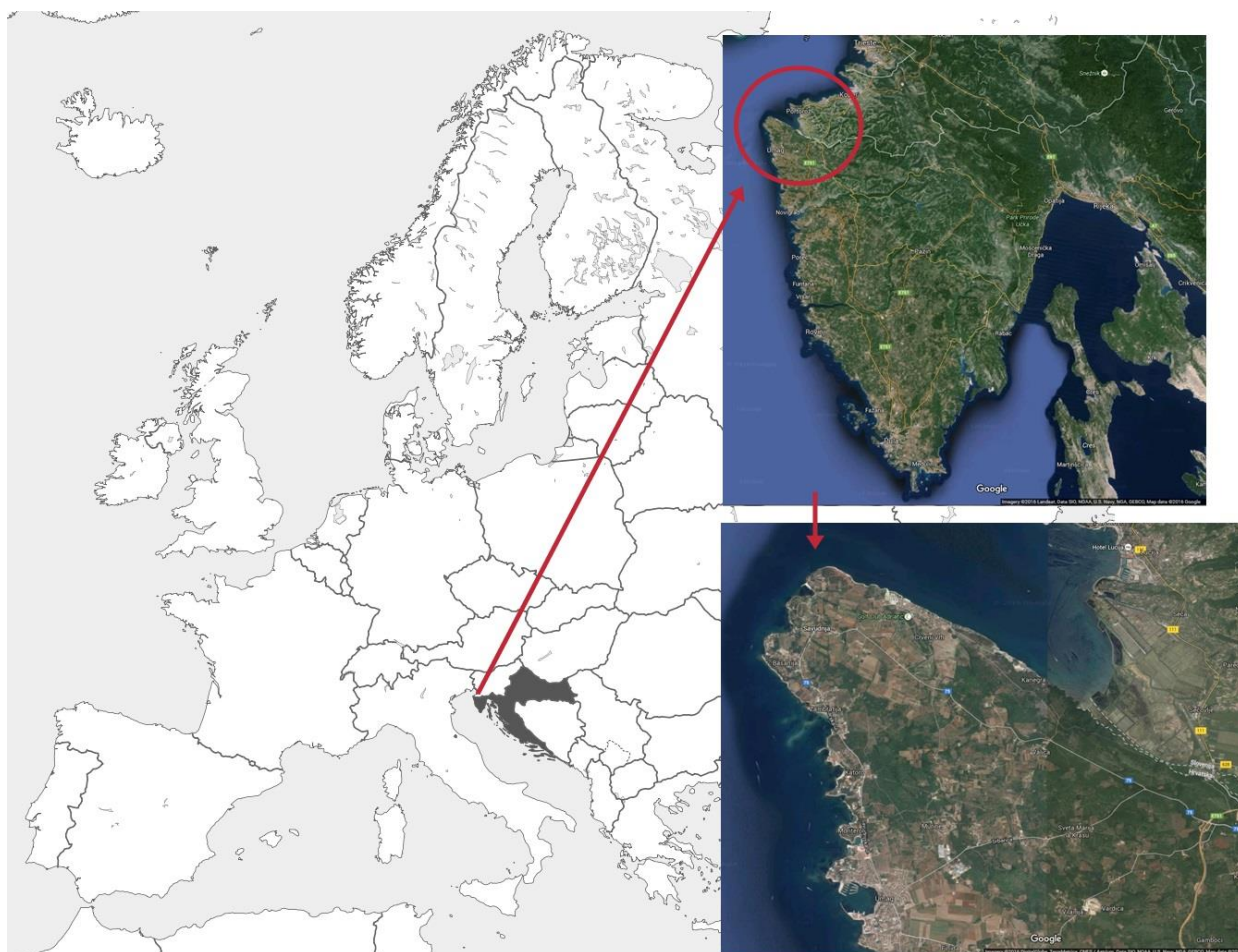
Les ili prapor je dobro sortirani, porozni, homogeni eolski sediment taložen tijekom glacijala pleistocena, ukazuje na hladnu i suhu klimu te stoga predstavlja nezamjenjiv izvor informacija prilikom paleoklimatskih rekonstrukcija. Čak 7 % kopna Europe je prekriveno lesom. U Hrvatskoj se nekoliko područja izdvaja sa svojim lesnim naslagama, a to su Savudrija i Premantura u Istri, otok Susak, Bilogora, Erdut te Vukovar sa svojim Gorjanović-Kramberger prapornim profilom.

U jeku posljednjih istraživanja, velika je pažnja pridavana lesnim horizontima otoka Suska (WACHA et al., 2011; SEDAK, 2015; PATEKAR, 2015). Pa je cilj ovoga rada slabije istraživani les područja Savudrije, odnosno pregled mineraloških, geokemijskih, pedofizikalnih, pedoloških i mikromorfoloških značajki poligenetskog tla razvijenog na lesu. Pretpostavka je da se les Savudrije može korelirati sa lesom otoka Suska koji je također nastao tijekom posljednjeg glacijala.

Terenska istraživanja pedološkog profila napravljena su u svibnju 2015. godine, uzeti su uzorci te je načinjen detaljan morfološki opis horizonata. Laboratorijskim istraživanjima napravljena je detaljna kemijska analiza, analiza Fe i Mn oksida, hidroksida i oksihidroksida (u daljnjem tekstu objedinjeni pod terminom *oksidi* prema SCHWERTMANN (1989)) topivih u ditionitu i oksalatu, analiza kapaciteta kationske zamjene i saturacije bazama, fizikalno-kemijska analiza tla, granulometrija, analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcijske analize, infracrveno stimulirana luminiscencija (IRSL) u svrhu datiranja sedimentacije lesnih horizonata te mikromorfološka analiza preparata.

## 2. Geografski položaj istraživanog područja

Savudrija (*tal. Salvore*) je poluotok koji se nalazi u sjeverozapadnoj Istri, u sjevernom dijelu Jadranskog mora te predstavlja najzapadniju točku Republike Hrvatske (Slika 2-1). Savudrijski poluotok se smjestio na južnoj obali Piranskog zaljeva i zahvaća područje od 18,5 km<sup>2</sup>, a morska dubina ne prelazi 50 metara. Po popisu stanovništva iz 2011. godine, istoimeno mjesto sadrži 253 stanovnika.



Slika 2-1. Područje istraživanja (Google karte)

### **3. Geološki pregled istraživanog područja**

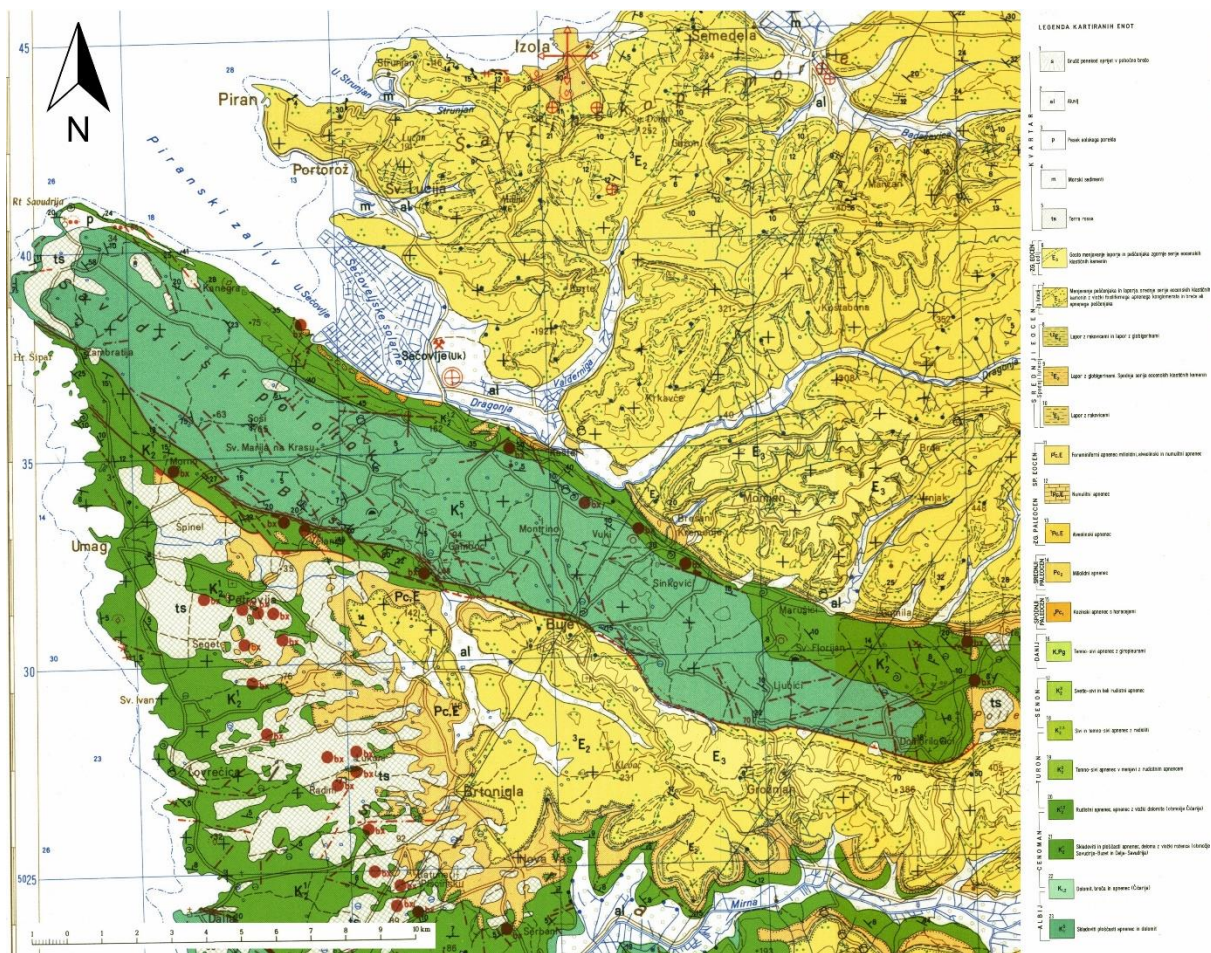
#### **3.1. Geološke značajke terena**

Rt Savudrija se smjestio na krajnjem zapadu Istarskog poluotoka koji prema geotektonskoj podjeli pripada Istarskom autohtonu, odnosno paraautohtonu Vanjskih Dinarida (BORGAR et al., 1983). Prema VLAHOVIĆ et al. (2005) Istra čini sjeverozapadni dio nekadašnje Jadranske karbonatne platforme, na kojoj su se u plitkome i toplome moru tijekom jure i krede taložile karbonatne naslage bez terigenog donosa. Lokalno variraju vremena trajanja emerzija na granici gornje krede i paleogena te se to odražava na slijed taloženja naslaga. Poopćenita podjela paleogenskih naslaga uključuje: Liburnijske naslage kao slatkovodne i brakične sedimente taložene u najnižim dijelovima paleoreljefa, foraminiferske vapnence, prijelazne naslage i fliš (VELIĆ et al., 1995; DURN, 1996). Tijekom emerzija su nastajali uvjeti za lateritizaciju te je došlo do nastanka boksita u negativnim paleoreljefnim oblicima. Za vrijeme eocena dolazi do dezintegracije karbonatne platforme i uočen je trend prelaska sa plitkomorske sedimentacije u dubokovodnu koja je karakterizirana flišnim naslagama i turbiditima. Potkraj eocena, početkom oligocena započela je emerzijska faza u Istri (koja traje i do danas) sa pojedinim mjestima dubokih zavala u kojima se zadržalo more. Zatim je došlo do nove transgresije u donjem pliocenu koja je završila u gornjem pliocenu (BENAC, 1994). Od kvartarnih taložina izdvajaju se crvenice, špiljske naslage, les te aluvijalni sedimenti (DURN, 1996; HEĆIMOVIĆ, 2009). Tijekom zadnjeg glacijala, Istra je zajedno sa otočnom skupinom Cres-Lošinj tvorila jedinstveno kopno.

Kvartarne naslage područja Jadranske karbonatne platforme su često transgresivne na starije sedimente i predstavljene su morenom s područja Velebita, glacio-fluvijalnim naslagama, ali i eolskim materijalom kojeg nalazimo na obali i otocima Jadranskog mora. Tijekom Pleistocena, razina Sredozemnog mora je bila 100 m niža no danas (CREMASCHI, 1987; MIKULČIĆ PAVLAKOVIĆ et al., 2011) zbog čega je Sjeverni Jadran bio zatvoreni bazen sa velikim donosom fluvijalnog materijala od rijeke Po i njenih pritoka. Tijekom glacijala, taj materijal je bio izložen djelovanju vjetra koji ga je ispuhavao

i nanosio u formi lesa i eolskog pijeska. Djelovanjem pedogeneze, taj materijal je prerađivan u tlo tijekom toplijih interglacijala (WACHA et al., 2011).

Na **Slici 3-1** vidimo dio lista Trst Osnovne geološke karte M 1 : 100 000 (Geološki zavod Ljubljana i Institut za geološka istraživanja Zagreb, 1951. – 1964.) na kojoj se jasno izdvajaju kredni dolomiti, breče i vapnenci s rudistima, radiolarijama i mjestimičnim ulošcima rožnjaka (nijanse zelene boje), foraminiferski vapnenci i lapori paleogena (žuta boja) te kvartarni sedimenti koji se sastoje od aluvijalnih naslaga, eolskih pijesaka, morskih sedimenata, lesa i crvenice (bijela boja).



*Slika 3-1. Savudrijski poluotok na OGK Trst M 1:100 000 (Geološki zavod Ljubljana i Institut za geološka istraživanja Zagreb, 1951. – 1964.)*



### 3.2. Dosadašnja istraživanja

Prvu geološku kartu Istre mjerila 1 : 846 000 napravio je HAIDINGER (1845). Nakon toga su uslijedila djela o geološkoj građi Istre, među kojima se izdvaja i MORLOT (1848) koji izrađuje posebnu geološku kartu toga poluotoka. Na taj rad se nadovezao čitav niz manjih radova o strukturnim i litološkim odnosima te raznolikosti fosilne flore i faune šireg područja Istre (HAIDINGER, 1849; LIPOLD, 1858).

HAUER je 1868. godine izdao preglednu geološku kartu Austrougarske monarhije u mjerilu 1 : 576 000 na kojoj se nalazila i Istra te stratigrafski razdijeljen eocen.

U svojem znamenitom djelu, „Die liburnische Stufe und deren Grenzhorizonte“ je STACHE (1889) detaljno opisao liburnijske stijene te njihovu kopnenu i slatkovodnu floru i faunu na području sjeverne Istre. Na temelju toga je izvršio stratigrafsku razdiobu paleogena te ukratko opisao razvoj krednih stijena na području Istre i obalnog područja. Uz rad je priložena i geološka karta mjerila 1 : 1 008 000. Eocenske stijene istarsko-dalmatinskog područja proučavali su i SCHUBERT (1905) te TONIOLO (1906, 1908 i 1909). U razdoblju između dva svjetska rata, talijanski geolozi su kartirali i istraživali Istru (VARDABASSO, 1923; SACCO, 1924).

Detaljniji pregled tektonske građe Istre dao je D'AMBROSI (1939). Njegov rad sadrži prvu tektonsku skicu Istre sa glavnim tektonskim jedinicama koje se u osnovi i danas koriste. Poslije Drugog svjetskog rata, jugoslavenski geolozi su krenuli sa istraživanjem poluotoka. Izdvajaju se SALOPEK (1954, 1956) koji je istraživao područja Ćićarije, Učke i Labinskog bazena, te ŠIKIĆ (1951, 1953) koji se posvetio paleogeografskim i geotektonskim odnosima u Pazinskom bazenu. Također je analizirao paleogenske stijene i uspoređivao ih sa stijenama u Dalmaciji (ŠIKIĆ, 1958). U razdoblju od 1951. do 1964. godine rađena je Osnovna geološka karta M 1 : 100 000 (Geološki zavod Ljubljana i Institut za geološka istraživanja Zagreb) list Trst (PLENČAR et al., 1963) koja pokriva područje Savudrije koje je i predmet ovog rada. Područje Istarskog poluotoka uz list Trst, pokrivaju list Labin (ŠIKIĆ i POLŠAK, 1963), list Pula (POLŠAK, 1963) i list Rovinj (POLŠAK i ŠIKIĆ, 1963).

U novije vrijeme, istraživanja Istarskog poluotoka uključuju izradu nove Geološke karte Republike Hrvatske u mjerilu 1 : 50 000, radove autora VELIĆ et al. (1995), TIŠLJAR et al. (1995) te DURN (1996). Podaci o naslagama lesa u Istri su neznatni naspram detaljnih istraživanja u sjevernoj i središnjoj Italiji (CREMASCHI, 1990), otoku Susku (WACHA et al., 2011; SEDAK, 2015; PATEKAR, 2015), Srbiji i Mađarskoj.

### **3.3. Nastanak lesa i glacijacije**

Kvartar je geološki period koji pokriva razdoblje od prije 2,588 milijuna godina do danas i sastoji se od geoloških epoha pleistocena i holocena. Karakteriziraju ga oscilirajuće klimatske krajnosti, od velikih hladnoća glacijala tijekom kojih je većina sjeverne hemisfere bila prekrivena ledenim pokrovom, do toplijih perioda interglacijala tijekom kojih su se otapali ledenjaci i klima je bila povoljnija za život. Tijekom hladnijih razdoblja, južno od granica ledenjaka u srednjim geografskim širinama, akumulirao se les u periglacialnom području koje se rasprostiralo od sjeverozapadne i središnje Europe, kroz jugoistočni dio kontinenta, preko ruskih ravnica (HAASE et al., 2007) do Centralne Azije (DODONOV, 1991). Najvažnije i najšire područje lesa se nalazi u Kini, tzv. lesni plato gdje su slijedovi materijala debeli i do 300 metara te predstavljaju vrlo detaljnu klimatsku arhivu koja omogućava izvrsnu korelaciju sa jezgrama marinskih sedimenata (GUO et al., 1998; FRECHEN, 1999; DONGHUAI et al., 2004).

Les se nalazi i u Sjevernoj i Južnoj Americi (ROBERTS et al., 2003; CARTER-STIGLITZ et al., 2006), Aljasci (BETTIS et al., 2003) i na Novom Zelandu (BERGER et al., 2002; PILLANS i WRIGHT, 1990). Pošto je les periglacialni sediment u direktnoj vezi sa klimatskim promjenama tijekom kvartara, obavezne su visoko-rezolucijske analize za otkrivanje klimatskih podataka u svrhu paleoklimatske rekonstrukcije (BOKHORST et al., 2010). Posebice u današnje vrijeme kada su klimatske promjene vruća tema javnog mijenja, a znanstvenici su vođeni principom aktualizma (WACHA et al., 2011).

Les u Europi je nastao od fluvijalnog materijala kojeg su donosili veliki rječni sustavi poput Rajne i Dunava koji su tekli od granica Alpskog leda kroz područja tundre i stepe. U Dunavskom bazenu se isprepliće nekoliko velikih rijeka poput Save, Drave i Tisze što povećava količinu dostupnog sedimenta koji se onda deponira u formi lesa. Uz Dunavski sustav, postoji i manje lesno područje vezano za rijeku Po u Sjevernoj Italiji koje se odlikuje diskontinuiranom serijom lesa varijabilne debljine koja pokriva karbonatnu

podlogu. Do prekida u sedimentaciji lesa dolazi uslijed opetovanih transgresija i erozija potkraj posljednjeg glacijala (WACHA et al., 2011). Jedino se izdvaja serija lesnih naslaga otoka Suska sa svojih 90 metara debljine koja je podrobno istraživana (WACHA et al., 2011; SEDAK, 2015; PATEKAR, 2015).

U Alpskom području kojem pripada i Hrvatska, tijekom kvartara se razlikuju četiri velike glacijacije od najstarije prema najmlađoj: Günz, Mindel, Riss i Würm te pripadajući interglacijali: Günz-Mindel, Mindel-Riss, Riss-Würm (KUKLA, 2005). Kao uzrokom pojave glacijacija, smatraju se Milankovićeve ciklusi i promjene u atmosferskom sastavu Zemlje (HAYS et al., 1976; PATEKAR, 2015).

U novije vrijeme, podjela kvartara po glacijacijama se smatra zastarjelom te se često pokazala i nepouzdanom (RUKAVINA, 1983; POJE, 1985), pa se sve više koriste vrijednosti dobivene iz metode datiranja kisikovih izotopa  $O^{16}$  i  $O^{18}$  dobivenih iz dubokomorskih jezgri. Odnos kisikovih izotopa reflektira oscilirajuće hladne i tople periode Zemljine paleoklime. Termini MIS (eng. Marine Isotope Stage) i OIS (eng. Oxygen Isotope Stage) su sinonimi gdje ljestvica ide unatrag od sadašnjosti (MIS 1, OIS 1) prema sve starijim razdobljima. Neparni brojevi predstavljaju topla razdoblja ili interglacijale, a parni brojevi su glacijali (WACHA et al., 2011).

## 4. Metode istraživanja

### 4.1. Terenska istraživanja

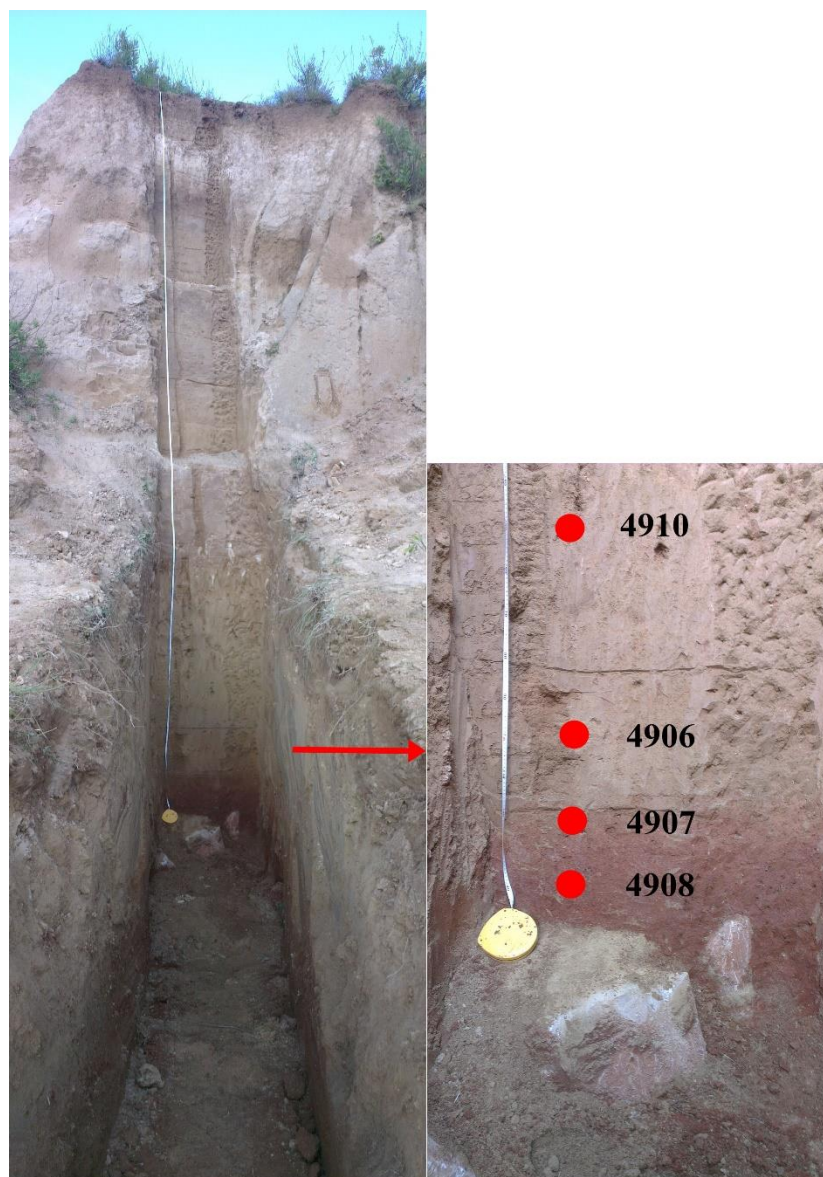
Terenski rad izvršen je u svibnju 2015. godine u trajanju od pet radnih dana (18.5. – 22.5.) s ciljem prikupljanja uzoraka za daljnje analize u okviru bilateralnog hrvatsko-njemačkog projekta NALPS (*engl. North Adriatic Loess-Paleosol Sequences*). Prethodno je u pedosedimentnom kompleksu otkopan profil dubine 7,5 m na samom rtu Savudrije (svega 3 m n.v.). Profil je podijeljen na 17 uzoraka uzorkovanih u isto toliko horizonata (**Slika 4-1**), a tema ovog rada je najdublji dio profila, preciznije od 590 do 750 cm dubine gdje se zapazio i kontakt s podinom (**Tablica 4-1**).

**Tablica 4-1.** Popis laboratorijskih i terenskih oznaka uzoraka, dubina na kojoj su uzorkovani te pripadajući mikromorfološki preparati

UZORAK			
Laboratorijski broj	Naziv	Dubina [cm]	Kubienine kutije
4910	SA-14	590 - 680	Savudrija 5 i 6
4906	SA-15	680 - 720	Savudrija 4
4907	SA-16	720 - 730	Savudrija 3
4908	SA-17	730 - 750	Savudrija 1 i 2

U sklopu tog intervala detaljno su obrađivana četiri uzorka (laboratorijske oznake: 4910, 4906, 4907 i 4908) te su izrađeni mikromorfološki preparati pomoću Kubieninih kutija od kojih šest uzoraka pripada istraživanom intervalu profila (**Tablica 4-1**).





*Slika 4-1. Profil pedosedimentnog kompleksa Savudrije*

Terenska istraživanja su obuhvaćala opis profila pedosedimentnog kompleksa, definiranje horizonata, određivanje boje Munsellovim tablicama, uzimanje uzoraka za mjerenje paleomagnetnih svojstava za koje je ključno naznačiti smjer kada se jezgruje te uzimanje in situ uzoraka tla iz profila Kubienovim kutijama dimenzija 80 x 60 x 40 mm pri čemu se označavala orijentacija. Također se uzorkovala i podina pedosedimentnog kompleksa koju čine gornjokredni rudistni vapnenci.

Profil je prvotno otkopan 2014. godine, a ponovnim dolaskom na lokalitet utvrdila se potreba za uklanjanjem 30 cm s površine profila zbog utjecaja površinskog trošenja.

Uočilo se prisustvo konkreција karbonatnog sastava. Uzorci su se tretirali 10 %-tnom klorovodičnom kiselinom i pokazivali su blage do nikakve reakcije na karbonate.

## **4.2. Laboratorijske metode**

Laboratorijska istraživanja provela su se u LaGEMA laboratoriju Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, zatim na Leibniz Institutu za primjenjenu geofiziku u Hannoveru (LIAG), na Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te u laboratoriju Thomasa Beckmanna (Schwülper-Lagesbüttel, Njemačka). Kemijske analize je obavio komercijalni laboratorij ACME u Ontario, Kanada.

U LaGEMA laboratoriju na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, izvršila se priprema uzoraka, kalcimetrija po Scheibleru, mjerenje vodljivosti i pH, određivanje gubitka mase sušenjem, otapanje ditionit-citrat-bikarbonatom i oksalatnom metodom, određivala se kakvoća tla kapacitetom kationske zamjene i stupnjom saturacije bazama te su se rezultati analizirali na AAS-u, snimalo se rendgenskom difrakcijom na prahu i izrađeni su orijentirani preparati.

Na Leibniz institutu za primjenjenu geofiziku (LIAG) vršila su se istraživanja optički stimuliranom i infracrveno stimuliranom luminiscencijom.

Na Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta određena je granulometrija, fizikalna i kemijska svojstva paleotala.

Mikromorfološki preparati napravljeni su u laboratoriju Thomasa Beckmanna (Schwülper-Lagesbüttel, Njemačka).

### **4.2.1. Priprema uzoraka**

Uzorci su se pripremali u LaGEMA laboratoriju na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine. Dobili su laboratorijske brojeve po dubini 4910, 4906, 4907 i 4908, s time da je 4910 uzorak naknadno dodan, pa je zbog toga slijed uzoraka brojčano nelogičan.

Zbog znatnog udjela vlage, uzorci su se osušili na zraku te prosijali na veličinu od 2 milimetra (< 2 mm), zatim su homogenizirani i četvrtani. Napravila se kalcimetrija po

Scheibleru, mjerila vodljivost i pH vrijednost te se odredio gubitak mase uzorka sušenjem na 105°C.

#### **4.2.2. Kemijska analiza**

Od svakog uzorka izdvojeno je 10 g, samljeveno u ahatnom tarioniku i analizirano u ACME laboratoriju, Ontario, Kanada. Dobiveni su rezultati glavnih elemenata i elemenata u tragovima uključujući i elemente rijetkih zemalja (REE) metodom emisijske spektrometrije. Rezultati su prikazani u **Tablicama 5-3, 5-4 i 5-5**. Radi lakše konstrukcije grafova, podjednako se koriste oznake 4905 i 4910 koje označavaju isti uzorak 4910.

Induktivno spregnuta plazma – emisijska spektrometrija (ICP-ES) i induktivno spregnuta plazma – masena spektrometrija (ICP-MS) su metode koje se najčešće koriste za analizu kemijskog sastava stijena. Njima se određuje udio glavnih elemenata te ugljika i sumpora s granicom detekcije 0,01 % i sadržaj elemenata u tragovima uključujući i rijetke zemlje s granicom detekcije od 0,1 ppm. ICP-ES i ICP-MS su destruktivne metode prilikom kojih dolazi do razaranja strukture minerala unutar uzorka (SLOVENEK, 2011).

U osnovi, uzorak se provodi u tekućinu te se uvodi u plazmu u stanju vodenog aerosola. Plazma je na vrlo visokim temperaturama, dobro provodi električnu struju te je pod utjecajem magnetnog polja. Plin nosilac je argon koji se uvodi u plazmu gdje atomizira, ionizira i eksitira elektrone iz vanjske ljuske slobodnih atoma i iona. Eksitirani elektron emitira emisiju fotona svjetlosti čija je energija karakteristična za određeni element. Rešetka spektrometra raspršuje fotone prema njihovoj energiji ili valnoj duljini. Emitirana svjetlost prelazi u električni signal preko fotomultiplikatora koji se nalazi iza izlazne pukotine gdje se uspoređuje intenzitet mjerenog signala sa prethodno izmjerenim intenzitetom standarda čija je koncentracija elemenata poznata. Istovremeno se može odrediti četrdesetak elemenata, no to ovisi o samom instrumentu i kompatibilnosti elemenata za zajedničko određivanje (VRKLJAN, 2000).

#### **4.2.3. Geokemijski omjeri**

Paleotla ili fosilna tla su se kroz geološku prošlost očuvali u različitim taložnim okolišima. Oni pružaju dugotrajni kontinuirani paleoklimatski zapis te su u direktnom kontaktu sa klimatskim i okolišnim uvjetima Zemljine površine što im daje velik značaj kao sredstvo rekonstrukcije paleookoliša. Posljednih godina, znanstvenici su prepoznali

mogućnosti analize paleotala kvantitativnim metodama čime se popularizirala paleopedologija. Sada se kroz paleotlo dobivaju informacije o provenijenciji materijala, intenzitetu trošenja, godišnjoj precipitaciji i temperaturi tijekom pedogeneze, unosu nutrijenata, sastavu atmosfere, udjelu vlage tijekom pedogeneze, sastavu plinova u tlu, rekonstrukcije biljnog pokrova i paleo-visini (SHELDON i TABOR, 2009).

Različiti pedogenetski procesi se mogu opisati elementarnom geokemijom. Prvi pravi pregled korištenih geokemijskih omjera napravili su SHELDON i TABOR (2009) (**Tablica 4-2**). Glavni elementi se uobičajno prikazuju kao težinski postoci oksida, a elementi u tragovima kao ppm (*engl. parts per million*). Prije no što kvantificiramo pedogenetske procese, potrebno je pretvoriti udio elemenata u molove tako da se maseni postotak (ili ppm) podijeli s molekularnom masom. Rezultati su prikazani u **Tablici 5-6** i **Tablici 5-7**. Prilikom izrade grafičkih priloga geokemijskih omjera zbog lakše konstrukcije grafova, podjednako se koriste oznake 4905 i 4910 za najplići uzorak 4910.

**Tablica 4-2.** Značenje i formule korištenih geokemijskih omjera (SHELDON i TABOR, 2009)

Omjer	Formula	Pedogenetski proces
$\Sigma\text{Baza} / \text{Al}$	$(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Na}+\text{K}) / \text{Al}$	Hidroliza
Gubitak baza	$(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Na}+\text{K}) / \text{Ti}$	Ispiranje
Glinovitost	$\text{Al} / \text{Si}$	Hidroliza
Provenijencija	$\text{Ti} / \text{Al}$	Acidifikacija (~pH)
Ispiranje	$\text{Ba} / \text{Sr}$	Ispiranje, hidroliza
Ishodište materijala	$\text{La/Ce, Sm/Nd, U/Th}$	Acidifikacija (~pH)

Uz navedene geokemijske omjere, također se koriste i CIA (*engl. chemical index of alteration*) te CIW (*engl. chemical index of weathering*), odnosno indeksi koji kvantificiraju ukupne procese trošenja. NESBITT i YOUNG (1982) su prvi predložili CIA koji se dobiva omjerom Al i Al+Ca+K+Na što se sve pomnoži sa 100 te predstavlja mjeru trošenja minerala feldspata i njihove hidratacije kojom formiraju minerale glina. Potencijalne probleme CIA indeksa neki autori vide u post-burial dodatku kalija kroz proces metasomatoze čime taj indeks postaje nepouzdan. Također prilikom rasta udjela kalija ilitizacijom minerala glina s porastom dubine, CIA je nestabilan što je bitno sagledati

prilikom istraživanja starijih paleotala. HARNOIS (1988) i MAYNARD (1992) su pokušali doskočiti nestabilnosti CIA sa svojim CIW indeksom koji ustvari ima istu formula kao i kemijski indeks, samo bez kalija.

$$CIW (CIA - K) = 100 x \frac{Al}{Al+Ca+Na} \quad (4.1)$$

Al/Si omjer je mjera glinovitosti zbog akumulacije aluminija u mineralima glina čime dolazi do njegovog osiromašenja u silikatnom iskodišnom materijalu. Također je i indikator hidrolize, odnosno trošenja minerala (SHELDON i TABOR, 2009).

Uz Al/Si koristi se i omjer suma baza (Ca+Mg+Na+K) i aluminija kao indikator hidrolize. No i on je, poput CIA indeksa podložan istoj problematici u slučaju metasomatski izmijenjenih paleotala. Omjer se koristi i za opisivanje intenziteta trošenja. PEREZ-HUERTA i SHELDON (2006) pronašli su novu upotrebu ovog omjera i to u svrhu predstavljanja kolebajućeg donosa terigenog detritusa deriviranog iz tla u plitke marinske okoliše te kako to utječe na dostupnost nutrijenata.

Gubitak baza je predstavljen omjerom baza i titana. Trošenjem se bazni kationi (Ca, Mg, Na, K) ispiru, dok se titan akumulira. No, materijali sa vrlo malim razlikama u količini titana će pokazivati znatne razlike u procesu pedogeneze. Ovaj pristup daje najbolje rezultate za paleotla razvijenima na vapnencima ili materijale bogate kvarcom (SHELDON i TABOR, 2009).

Kao indikator provenijencije koristi se omjer Ti/Al zbog velike varijacije titana u stijenama. Titan se vrlo lako uklanja fizičkim trošenjem, dok aluminij favorizira kemijsko trošenje. Općenito, što je mafičniji ishodišni materijal, to je Ti/Al omjer viši (MAYNARD, 1992). Zbog relativne imobilnosti oba elementa, omjer bi trebao ostati stalan tijekom pedogeneze u neutralnim sredinama (5,5 – 8 pH). Titan i aluminij su mobilni u kiselim okolišima. Zato je ovaj omjer pouzdan kod određivanja izvorišta materijala uz uvjet da su formirana u neutralnim uvjetima. Glavni nedostatak je kod Ti siromašnih ishodišnih materijala te u razlikovanju fizičkog i kemijskog uklanjanja Ti ili Al tijekom pedogeneze u čemu pomažu petrografska i SEM istraživanja (SHELDON i TABOR, 2009).

Udio elemenata u tragovima značajno varira između različitih vrsta paleotala i ishodišnog materijala. Omjeri tih elemenata se koriste za kvantificiranje intenziteta

trošenja, određivanje izvorišta materijala ili za indiciranje ispiranja. Najčešće korišteni omjer je Ba/Sr, koji ukazuje na ispiranje tijekom pedogeneze gdje više vrijednosti predstavljaju intenzivnije ispiranje (SHELDON i TABOR, 2009). Oba elementa su zemnoalkalijske, sličnog atomskog radijusa i kemijskog afiniteta, ali je stroncij znatno više topiv, pa će stoga biti i lakše ispran od barija. Stoga će jako drenirani paleotlo imati niži Ba/Sr omjer pri vrhu profila, dok će u dubljim djelovima taj omjer biti viši ako je prisutan B horizont (SHELDON, 2006). Postoje dva problema prilikom korištenja ovog omjera, a to su kemijsko ponašanje Ba posebice u tlima koje se manje razumije od Sr te utjecaj koncentracije elemenata. Različiti ishodišni materijali imaju različite inicijalne koncentracije, pa relativno male razlike u omjeru se mogu interpretirati kao intenzivno ispiranje.

Dodatan omjer elemenata u tragovima su predložili SHELDON i TABOR (2009) i to U/Th kao potencijalni indikator ishodišta materijala. Uran i torij su obilni u ishodišnim stijevama izuzev u vapnencima te su relativno imobilni tijekom trošenja, osim u ekstremnim slučajevima (LI, 2000). U slučaju da pedogeneza nije intenzivna i ako nije prisutan značajan redoks gradijent u tlu, omjer urana i torija bi trebao biti konstantan s dubinom.

Topivost elemenata rijetkih zemalja (*engl. Rare Earth Elements – REE*) je niska pri neutralnim pH uvjetima (LI, 2000). REE imaju tendenciju akumuliranja tijekom trošenja. KAHMANN et al. (2008) su pronašli jaku vezu između udjela gline, elemenata u tragovima i akumulacije REE što je potkrijepilo ideju da se u većini uvjeta, elementi rijetkih zemalja nakupljaju tijekom pedogeneze. Iz toga proizlazi upotreba omjera REE kao indikatora intenziteta trošenja i provenijencije. SHELDON (2006) predlaže molekularne omjere Sm/Nd, La/Ce i Yb/Lu za determiniranje ishodišnog materijala zbog njihove obilnosti u većini potencijalnih silikatnih izvorišnih stijeva te zbog sličnosti u topivosti elemenata (SHELDON i TABOR, 2009).

#### **4.2.4. Analiza topivog željeza i mangana u ditionit-citrat-bikarbonatu i oksalatu primjenom atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS)**

Izlaganjem željeza oksidativnim uvjetima,  $Fe^{2+}$  koji se najčešće pojavljuje, oksidira u  $Fe^{3+}$  koji u tlima odmah hidrolizira i formira teško topive  $Fe^{III}$  okside. Kada se jednom formiraju, ti oksidi se ne mogu razložiti povratnom hidrolizom, već samo biotičkom redukcijom koja se javlja u uvjetima u tlu gdje razlaganje biološkog materijala uzrokuje

nedostatak kisika. Paradoksalno,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  oksidi su glavni oksidansi organske tvari u anaerobnim uvjetima (SPOSITO, 1989).

Karakteristične boje  $\text{Fe}^{\text{III}}$  oksida lako se raspoznavaju u profilu i izvrstan su indikator prisutnih oksida. Već mali udjeli oksida željeza (žuto do crveno) i mangana (crno) utječu na pigmentaciju. Najčešći pedogenetski željezni oksidi u tlu su getit i hematit, dok su lepidokrokrit, maghemit i ferihidrit manje zastupljeni. Nakon željeza, mangan je najčešći metal u litosferi, no pošto je mobilniji od željeza, spremnije se oksidira i ulazi u spojeve. Najčešći pedogenetski Mn oksidi su birnesit, buserit, litioforit i holandit. Mn oksidi pokazuju veliku tendenciju pojavljivanja u formi konkcija. Najvjerojatnije zbog redukcije  $\text{Mn}^{4+}$  u  $\text{Mn}^{2+}$  koji je topiviji od  $\text{Fe}^{2+}$ .

Fe oksidi utječu na niz karakteristika tla koja uključuju boju, adsorpciju iona i molekula zbog toga što im je površina prekrivena OH-skupinama što pospješuje adsorpciju različitih aniona, agregaciju tla te redoks potencijal. Metastabilne forme poput lepidokrokita i ferihidrita često se pojavljuju u mladim tlima i teže prelasku u stabilniju formu. No adsorbirani ioni i molekule kao što su fosfati i organska tvar spriječavaju njihovu transformaciju u stabilne spojeve. Fe-oksidi starijih tala (npr. ultisoli i oksisoli) su većinom getit i hematit. Subtropska i tropska tla dominantno sadrže hematit koji ih boja crveno, dok tla iz umjerenih pojasa svoju žućkasto – smeđu boju imaju zbog getita (SPOSITO, 1989).

Spojevi željeza i mangana u uzorcima su otapani pomoću ditionit-citrat-bikarbonat (DCB) i oksalatne (OKS) metode, a koncentracija im je mjerena pomoću atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS). Ove metode se razlikuju u tome što DCB otapa sve Fe i Mn okside, dok OKS metoda otapa samo loše kristalizirane okside.

Ekstrakcija željeza ( $\text{Fe}_d$ ) i mangana ( $\text{Mn}_d$ ) ditionit-citrat-bikarbonatom (DCB) se priprema prema metodi Mehre i Jackson (1960) modificiranoj prema Schwertmannu (pismeno priopćenje). Uzme se jedan gram uzorka praha te se stavi u kivetu od 100 ml, doda 40 ml 0,3 M otopine natrijevog citrata i 10 ml 1 M otopine natrijevog hidrogenkarbonata. Kiveta se stavlja na vodenu kupelj na  $80^\circ\text{C}$  i umetne stakleni štapić. Nakon 15 minuta, dodaje se 0,5 grama natrijevog ditionita, promiješa i ostavi grijati još 15 minuta. Zatim se dodaje još 0,5 grama narijevog ditionita i grije se nakon miješanja još 15 minuta. Uzorak u međuvremenu izblijeđi, izvadi se iz vodene kupelji, ohladi, centrifugira i bistra se otopina prenese u 100 ml tikvicu. Onda se uzorak opere sa 20 ml 0,1 N

magnezijevog klorida, centrifugira i bistra se otopina pridruži u 100 ml volumetrijsku tikvicu koja se nadopuni do oznake sa destiliranom vodom te prenese u polietilensku bočicu i pohrani u hladnjak do analize AAS-om. Jednako su pripremljene i slijepe probe reagensa. Svaki uzorak se analizirao tri puta.

Oksalatnom (OKS) metodom izluženi željezo ( $Fe_o$ ) i mangan ( $Mn_o$ ) pripremljeni su prema Schwertmannu (1964). Dva grama uprašenog uzorka stavi se u 100 ml polietilensku bočicu i doda se 50 ml otopine oksalatne kiseline i amonijevog oksalata. Dodavanje se vrši u mraku (foto-laboratorij) jer u protivnom dolazi do brze oksidacije i reakcija otapa i dobro kristalizirane okside. Nakon što se doda otopina, bočice s uzorcima se tresu dva sata na tresilici, poslije čega se filtrira na filtru plave vrpce, također u mraku. Ispiranje filter papira se vrši destiliranom vodom. Filtrat se sakuplja u volumetrijsku tikvicu od 100 ml i nadopuni do oznake sa destiliranom vodom. Na isti način se pripremaju i slijepe probe reagensa. Sve otopine se pohranjuju u polietilenske bočice i u hladnjak do analize AAS-om. Svaki uzorak se analizirao tri puta.

Metoda atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS) se koristi za kvantifikaciju elemenata u uzorku. Njome se može odrediti 70-ak različitih elemenata u području valnih duljina koje se koriste prilikom mjerenja (193,7 – 852,1  $\mu m$ ). Ovom metodom se ne mogu odrediti sumpor, halogenidi i plinovi jer im rezonantne valne duljine ne pripadaju spomenutom području. Princip metode je disociranje kemijskih elemenata koje određujemo, u neionizirano, nepobuđeno osnovno stanje atomne pare u čijem stanju apsorbiraju energiju karakterističnih valnih duljina iz vanjskog izvora zračenja. Jedan od načina disocijacije elemenata je plamena tehnika sagorijevanja uzorka (F-AAS). Prema količini apsorbirane referentne valne duljine emitirane iz izvora zračenja, utvrđujemo koncentraciju analiziranog elementa u uzorku. Apsorpcijom energije, elektroni prelaze iz osnovnog stanja u pobuđeno tijekom čega se intenzitet ulazne svjetlosti smanjuje, a to smanjenje mjeri na referentnoj valnoj duljini spektrofotometrom (VRKLJAN, 2000).

Izvori zračenja su šuplje katodne cijevi određenih elemenata. Uzorak se u tekućem stanju pušta u plamen gdje dolazi do atomizacije. Fotomultiplikator pojačava dobiveni signal temeljem fotoelektričnog efekta. Dolazeći foton ulazi u fotomultiplikator i usmjeren je na diodu pomoću fokusirajuće elektrode. Na diodi, foton izbacuje određeni broj elektrona koji ovisi o individualnoj diodi. Ti elektroni nastavljaju do druge diode gdje se



postupak ponavlja. Na taj se način umnažaju elektroni i na kraju dopijevaju do anode gdje se mjeri signal (WELZ i SPERLING, 1998).

Podaci koje dobijemo mjerenjem, uspoređujemo sa podacima dobivenim snimanjem standardnih otopina koje sadrže poznate koncentracije analiziranih elemenata. Na temelju tih podataka se konstruira baždarna krivulja za očitavanje koncentracija (VRKLJAN, 2000).

#### **4.2.5. Kapacitet kationske zamjene (CEC) i stupanj saturacije bazama (B)**

Kapacitet kationske zamjene (CEC) i stupanj saturacije bazama (B) određeni su prema ISO 112600:1994 (E) standardu u LaGeMa laboratoriju Zavoda za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta.

Kapacitet kationske zamjene (eng. Cation Exchange Capacity) je mjera za kapacitet izmjene, odnosno mjera za negativne naboje konstituenata tla; minerale glina, alofane, okside i humus. CEC predstavlja procjenu broja iona apsorbiranih između slojeva strukture glina i broja iona adsorbiranih na vanjskim površinama. On je najviši u horizontu gdje se akumulira organska tvar ili na vrhu B horizonta gdje je sadržaj glina najveći. CEC se izražava u mmol/100g (milimol kationa na 100 grama suhog uzorka) ili meq/100g (miliiekvivalent na 100 grama suhog uzorka). Najviši kapacitet zamjene je kod vermikulita i smektita, nešto niži kod ilita i najniži kod kaolinita. Najviše vrijednosti CEC-a nalazimo u humusu.

CEC tla je određen uz prirodan pH tla uz malu ionsku snagu (oko 0,01 mol/l).

Uzorci mase od 2,5 grama se tri puta saturiraju barijevim kloridom uz treskanje i centrifugu čime dolazi do uravnoteženja barijevih iona u otopini i na čvrstoj fazi (**Slika 4-2**). Saturacija se vrši sa 0,01 mol/l otopinom barijevog klorida i otopinom koncentracije 0,002 5 mol/l. U slijedećem se koraku dodaje suvišak 0,02 mol/l magnezijevog sulfata i trese preko noći. Prisutni ioni se obaraju i mjesta kationske zamjene su ispunjena magnezijem. Suvišak Mg iona se određuje pomoću F-AAS. Saturacija bazama, odnosno Na i K se određuju također F-AAS tehnikom pomoću otopine barijevog klorida zakiseljene cezijevim kloridom, a Ca i Mg otopinom BaCl<sub>2</sub> zakiseljenom pomoću lantanovog nitrata. Izrađuju se i kalibracijske otopine za Na, K, Ca i Mg te slijepe probe reagensa te se sve analizira na atomskom apsorberu.



*Slika 4-2. Filtracija tijekom izvedbe CEC metode*

#### **4.2.6. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu**

Mineralni sastav uzoraka određen je primjenom rendgenske difrakcije na prahu pomoću Philipsovog difraktometra 1710 s Bragg Brentano geometrijom,  $\text{CuK}\alpha$  zračenjem.

Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi reda veličine  $10^{-10}$  m (= 0,1 nm = 1 Å). Rendgenske zrake se dobivaju pomoću rendgenske cijevi. Elektroni koji izlaze iz užarene katode ubrzani su velikom razlikom potencijala (naponom) i velikom brzinom udaraju u anodu. Najčešće elektroni ne gube svoju energiju odjednom, već se uzastopno sudaraju s nekoliko atoma postupno gubeći svoju energiju. Tako nastaju kvanti raznih veličina, odnosno zračenje raznih valnih duljina koje nazivamo bijelo zračenje. To je ustvari kontinuirani spektar koji ima oštru granicu u kratkovalnom području, a postepeno se gubi u smjeru većih valnih duljina.

Osim kontinuiranog, mogu se dobiti i linijski spektri koji predstavljaju karakteristično zračenje za materijal anode. U većini metoda rendgenske difrakcijske analize koristi se monokromatsko  $\text{CuK}\alpha$  zračenje ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,5418$  Å) koje se dobiva pomoću grafitnog monokromatora.

Osnovna periodičnost kristalne rešetke je reda veličine valne duljine rendgenskih zraka. To omogućava pojavu difrakcije; mala energija raspršenja se koncentriira u određenih smjerovima u kojima je intenzitet zraka znatno veći. Difrakcijskom slikom

nazivamo raspored tih difrakcijskih maksimuma po smjerovima u prostoru registriranih na brojaču. Na trodimenzionalnoj rešetki, odnosno kristalu doći će do difrakcije samo kod određenih valnih duljina ili kod monokromatskog zračenja, samo kod određenih orijentacija rešetke prema upadnom snopu.

U slučaju dviju monokromatskih rendgenskih zraka od kojih se jedna reflektira na prvoj, a druga na drugoj mrežnoj ravnini, razlika u hodu  $\Delta$  je  $\lambda$  i zrake reflektirane na mrežnim ravninama će se pojačati interferencijom. Do refleksa na skupu mrežnih ravnina ( $hkl$ ) s međumrežnim razmakom  $d_{hkl}$  doći će samo uz kut  $\theta_{hkl}$  za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina. Taj uvjet zovemo Braggovima zakonom:

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4.2)$$

Kristalne plohe i mrežne ravnine označujemo indeksima ( $hkl$ ), a reflekses s tih ravnina označujemo indeksima  $hkl$ . Naprimjer, za refleks 002 je refleks drugog reda na ravninama (001), a međumrežni razmak mu je  $d_{002}$ .

Rendgenski refleksi se razlikuju po smjeru i po intenzitetu. Razlikujemo dvije grupe metoda rendgenske difrakcijske analize: (1) metode za istraživanje jediničnih kristala (monokristala) i (2) metode za istraživanje polikristala (praha). Difrakcija na monokristalu se koristi najčešće kod određivanja kristalnih struktura. Kod difrakcije u polikristalu uzorak predstavlja prah u kojem su statistički orijentirani kristaliti dovoljno sitni da su zastupljene približno sve orijentacije u volumenu obasjanom snopom rendgenskih zraka.

Kod difraktometra za prah, intenziteti refleksa se registriraju pomoću scintilacijskog brojača. Uzorak praha oblikuje se u tanku pločicu površine oko  $1 \text{ cm}^2$  u nosaču, postavlja se simetrično prema upadnom i difraktiranom snopu te tako tangira os goniometra. Goniometar osigurava da se u ravnini okomitoj na os goniometra pokreće brojač i uzorak, pri čemu je kutna brzina goniometra dva puta veća od kutne brzine uzorka. Ispred pukotine brojača nalazi se grafitni monokromator koji osigurava da u brojač dospije samo monokromatsko difraktirano  $K\alpha$  zračenje, čime se smanjuje šum na difrakcijskoj slici. Brojač postepeno nailazi na pojedine reflekses koji se registriraju na računalu (SLOVENEK, 2011).

Pomoću rendgenske difrakcije snimljen je globalni uzorak, netopivi ostatak nakon uklanjanja karbonata, glinena frakcija čestica  $< 2 \mu\text{m}$  i orijentirani preparati iz frakcije  $< 2 \mu\text{m}$ . Napravljen je niz tretmana koji uključuju: selektivno otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera, mokro sijanje i izdvajanje frakcija od 250, 125 i 63  $\mu\text{m}$ , tretiranje netopivog ostatka HCl 1:1 24 h radi uklanjanja Fe oksida, izdvajanje frakcije čestica  $< 2 \mu\text{m}$  u cilindru nakon 8h, tretiranje frakcije čestica  $< 2 \mu\text{m}$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zbog uklanjanja organske tvari, tretiranje frakcije čestica  $< 2 \mu\text{m}$  HCl 1:1 24h, tretiranje frakcije čestica  $< 2 \mu\text{m}$  DCB metodom, izrada kuglica uzoraka koje se prave pomoću etilen-glikola i glicerina iz netopivog ostatka i frakcije čestica  $< 2 \mu\text{m}$ , žarenje originalnih uzoraka neotopivog ostatka na 600°C 2h, žarenje kuglica uzoraka na 650°C 2h te izrada orijentiranih preparata iz frakcije čestica  $< 2 \mu\text{m}$  iz koje su se uklonili Fe oksidi i organska tvar na kojima su se izvodili brojni tretmani (više u poglavlju 4.2.6.3).

#### **4.2.6.1. Selektivno otapanje otapanje karbonata primjenom pH 4,5 NaOAc/HAc pufera**

Analizom rendgenograma globalnih uzoraka utvrdilo se prisustvo karbonata koje je potrebno ukloniti prije daljnjih tretmana.

Napravila se otopina ledene octene kiseline i natrijevog acetata puferirana na pH 4,46. Uzorci neusitnjene frakcije čestica  $< 2 \text{ mm}$  su prenešeni u velike laboratorijske posude od 5000 ml, zaliveni reagensom i stavljeni uz povremeno miješanje na vodenu kupelj. Nakon dodatka pufera, valja se kontrolirati pH suspenzije, pa se dodaje 1 M HAc kiselina. Kod dodavanja kiseline u uzorku dolazi do reakcije s karbonatima i stvaranja ugljičnog dioksida (CO<sub>2</sub>). Otapanje karbonata je gotovo kada više ne dolazi do stvaranja plina te se ne osjeti octena kiselina. Dodatkom kiseline, došlo je do promjene boje otopina u sve narančastije nijanse.

Kada je otapanje završeno, suspenzija se ostavlja preko noći da se istaloži. Sljedeći dan se dekantira bistra otopina iznad istaloženog uzorka, uzorak se kvantitativno prenese u kivete i ispire. U kivete se dolije destilirana voda, centrifugira se 10 minuta i nakon toga se bistra otopina dekantira. Postupak ispiranja se ponavlja sve dok pH bistre otopine nakon centrifugiranja nije neutralan, odnosno iznosi sedam. Tada se uzorak kvantitativno prenese na foliju i stavlja se na kupelj da se osuši (**Slika 4-3**). Osušeni uzorak se izvaže te se sprema za daljnje tretmane.



*Slika 4-3. Uzorak na foliji prije stavljanja na parnu kupelj*

Zbog pogrešne procjene u potrebnoj masi uzoraka, otapanje se vršilo u dva navrata te su talozi dobiveni sušenjem, izvagani i na kraju objedinjeni.

#### **4.2.6.2. Izdvajanje frakcije čestica < 2 μm**

Nakon što su uklonjeni karbonati i uzorci osušeni, prelazi se na izdvajanje glinovite frakcije. Minerali glina se koncentriraju u frakciji čestica < 2 μm koja se osniva na Stokesovom zakonu.

Stokesov zakon objašnjava smirivanje brzina malih sferičnih čestica u fluidu. Ako se čestice kreću u viskoznom fluidu na račun vlastite težine zbog gravitacije, tada se terminalna brzina, poznata i kao brzina smirivanja, dostiže kada je sila trenja, zajedno sa silom potiska, u ravnoteži sa gravitacijskom silom. Formula koja se dobije izračunom graničnih vrijednosti za Stokesovo strujanje za male Reynoldsove brojeve u Navier–Stokesovim jednadžbama:

$$v = \frac{2}{9}(d_1 - d_2) gr^2/\eta \quad (4.3)$$

gdje je  $v$  brzina pada,  $d_1$  je gustoća sfere,  $d_2$  je gustoća fluida,  $g$  je gravitacijska konstanta,  $r$  je radijus sfere, a  $\eta$  je viskoznost fluida.

Iz ostatka sušenih uzoraka iz kojih smo uklonili karbonate, izdvojilo se 10 g za daljne analize na rendgenu, dok se ostatak stavio u četiri laboratorijske čaše, zalio sa 0,5 L

destilirane vode i stavio namakati preko noći. Drugi dan su laboratorijske čaše stavljene na ultrazvučnu kupelj kako bi se razbile slijepljene čestice. Zatim se uliju suspenzije uzoraka u cilindre gdje se nadolije destilirane vode do oznake od 1000 ml. Osam sati miruje otopina u cilindru, nakon čega se dekantira prvih 10 cm otopine te stavlja sušiti na parnu kupelj, dok se preostala suspenzija miješa sa destiliranom vodom i ostavlja da miruje. Postupak se ponavlja dok ne dobijemo dovoljnu količinu frakcije.

#### **4.2.6.3. Izrada i tretmani orijentiranih preparata**

Orijentirani preparati se izrađuju za frakciju čestica gline ( $< 2 \mu\text{m}$ ) dobivenu sedimentiranjem (pomoću cilindra) ili centrifugiranjem. Za svaki orijentirani uzorak napravljeni su slijedeći tretmani: (1) tretiranje uzorka s  $\text{MgCl}_2$  ili  $\text{KCl}$ , (2) tretman sušenja na zraku, (3) solvatacija uzoraka u glicerinu, (4) saturacija s etilen-glikolom, (5) saturacija s dimetilsulfoksidom (DMSO) uzoraka tretiranih s  $\text{KCl}$ , (6) žarenje uzoraka tretiranih s  $\text{Mg}$  i  $\text{K}$  na  $350^\circ\text{C}$ , (7) žarenje uzoraka tretiranih s  $\text{Mg}$  i  $\text{K}$  na  $550^\circ\text{C}$  te (8) žarenje uzoraka tretiranih s  $\text{Mg}$  i  $\text{K}$  na  $650^\circ\text{C}$ .

Izvaže se 0,04 g osušenog uzorka frakcije gline u dvije kivete od 50 ml. Dolije se destilirane vode do 40 ml. Nakon toga se uzorci stave na ultrazvučnu kupelj na 15 minuta. U jednu kivetu dodamo 10 ml 4 M magnezijev klorid ( $\text{MgCl}_2$ ) i na kivetu stavimo oznaku +M, a u drugu kivetu dodamo 10 ml 4 M kalijev klorid ( $\text{KCl}$ ) i na kivetu stavimo oznaku +K. Kivete se zatvore i okrenu na poklopac kako bi provjerili dolazi li do istjecanja suspenzije. Kivete se dobro promućkaju i stave na tresilicu 24 sata.

Keramičke pločice moraju imati konstantnu debljinu od 1,25 mm ( $\pm 0,01$  mm), a osobito za isti uzorak s različitim tretmanima. Ukoliko su predebele, tanje se najfinijim brusnim papirom. Važno je da se pločice ispiru u ultrazvučnoj kupelji kako bi se otvorile pore. Također je bitno pločice isprati u acetonu kako bi se uklonile eventualne masnoće prilikom rukovanja.

Zatim se pločica stavlja u uređaj za izradu orijentiranih preparata (**Slika 4-4**). Uređaj propušta suspenziju kroz pločicu, a minerali glina iz uzorka se orijentirano sedimentiraju na pločicu. Za jednu pločicu potroši se 25 ml pripremljene suspenzije, a ostatak smo iskoristili prilikom ponavljanja pošto prva serija nije dala adekvatne rezultate. Nakon što se izlije sva suspenzija, još se dva puta dolijeva destilirana voda koja očisti stijenke od zaostalih djelića suspenzije. Nakon toga se pločice stavljaju u eksikator s

amonijevim nitratom kako bi se očuvale u vlažnoj atmosferi do snimanja. Gotove pločice trebaju stajati 1 dan.



*Slika 4-4. Uređaj za izradu orijentiranih preparata*

Na pripremljenim orijentiranim preparatima se onda rade ranije navedeni tretmani. XXXXM označava laboratorijski broj uzorka tretiranog Mg, a XXXXK uzorak tretiran K. Pločice se snimaju u programu tm40. Nakon mjerenja, pločice vraćamo u eksikator s etilen-glikolom i preko noći se stavljaju u sušionik na 70°C. Sljedeći dan se radi mjerenje na programu tm32 (oznake: XXXXME i XXXXKE). Pošto etilen-glikol brzo hlapi, mjerenja se moraju vršiti brzo i ne više od tri pločice istovremeno. Pomoću tih mjerenja se utvrđuje je li došlo do promjene položaja difrakcijskog maksimuma 001 kod vermikulita i smektita (bubrenjem skoči na 17 Å kod Mg, odnosno 10 Å kod saturacije K). Nakon mjerenja, pločice se ostavljaju preko noći na zraku da etilen-glikol potpuno ishlapi. Sutradan se pločice s uzorkom tretiranim kalijem stavljaju na filter papir natopljen s DMSO (dimetilsulfoksidom) te se petrijeva zdjelica u koju se stavlja filter papir oblaže aluminijskom folijom i ostavlja 24 h u sušioniku na 70°C. Potrebno je držati ju još 24 h u sobnim uvjetima. Nakon toga se pločice ostavljaju na filter papiru par sati dok se ne osuše. Snimaju se programom tm26 (oznaka: XXXXKD). Pločice tretirane kalijem se nakon toga ostavljaju preko noći u sušioniku na 70°C da DMSO ishlapi u potpunosti. Zatim pločicama tretirane magnezijem i kalijem stavljamo na dva sata u peć na žarenje na 350°C. Potom se



snimaju na programu tm14 (oznake: XXXXMT3 i XXXXKT3). Nakon mjerenja pločice s uzorcima se ponovno žare u peći na dva sata na temperaturi od 550°C te se snimaju na programu tm14 (oznake: XXXXMT5 i XXXXKT5). No, pošto nismo bili posve zadovoljni sa dobivenim difrakcijskim snimkama, ponovili smo žarenje na višoj temperaturi (650°C) te također snimali programom tm14.

#### **4.2.7. Fizikalno-kemijska analiza tla**

Fizikalno-kemijska analiza tla provedena je u Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Na svim uzorcima je određena vrijednost pH s H<sub>2</sub>O i KCl (HRN ISO 10390, 2005). Sadržaj kalcijevog karbonata određen je prema HRN ISO 10693 (2004) sa HCl kiselinom kojom se tijekom procesa oslobađa CO<sub>2</sub>. Volumen oslobođenog CO<sub>2</sub> mjeri se u graduiranoj cijevi kalcimetra, te se preračunava u volumni % CaCO<sub>3</sub>. U pedološkoj praksi se najviše koristi Scheiblerov kalcimetar. Ovisno o postotku karbonata u tlu, razlikujemo slabo karbonatna (do 10 % CaCO<sub>3</sub>), srednje karbonatna (10 – 30 % CaCO<sub>3</sub>) i jako karbonatna (iznad 30 % CaCO<sub>3</sub>).

Sadržaj humusa je utvrđen prema Tjurinu (ŠKORIĆ, 1986). Humus je visokomolekularni kompleksni produkt nastao reakcijama polimerizacije i kondenzacije iz mrtve organske tvari, uz sudjelovanje mikroorganizama. To je produkt razgradnje i sinteze međuprodukata koji nastaju prilikom razgradnje organske tvari. Humus utječe na fizikalne i kemijske značajke tla, kapacitet kationske zamjene, na mikrobiološku aktivnost, a predstavlja i izvor hranjivih tvari za biljke. Prema količini humusa u tlu, definiramo ga kao: vrlo slabo humozno tlo (ispod 1 %), slabo humozno tlo (1 – 3 %), dosta humozno tlo (3 – 5 %), jako humozno tlo (5 – 10 %) i vrlo jako humozno tlo (iznad 10 %). Određivane su vrijednosti ukupnog i organskog ugljika.

Također je i na uzorcima određen niz pedoloških vrijednosti kojima se opisuju fizikalna svojstva tla. Među njima je momentalna vlaga (Mv) uzorka koja se računa tako da se od mase momentalno vlažnog tla oduzme masa apsolutno suhog tla, a dobivena vrijednost izražava se u masenim ili volumnim postocima.

Retencijski kapacitet vode u tlu (Kv) određen je po Gračaninovoj metodi. Tlo u sebi zadržava vodu u formi opnene i kapilarne vode. Na terenu se uzimaju cilindri nenarušenog uzorka koji se osuše i izvažu. Zatim se tlo natopi vodom i ponovo izvaže. Količina vode u tlu se određuje na temelju razlike težina vlažnog i suhog uzorka. Dobivena



vrijednost se izračuna na temelju poznatog volumena tla u cilindru (obično  $100 \text{ cm}^3$ ) pa su jedinice u kojima se izražava ova vrijednost volumni postotci (% vol). Prema Gračaninu, retencijski kapacitet tla za vodu se opisuju kao: vrlo maleni (ispod 25 % vol), maleni (25 - 35 % vol), osrednji (35 - 45 % vol), veliki (45 - 60 % vol) i vrlo veliki (iznad 60 % vol) (GRAČANIN, 1951).

Na uzorcima su također određene i volumna gustoća te gustoća čvrstih čestica. Volumna gustoća ( $\varphi_v$ ) predstavlja omjer mase poroznog suhog tla (sušenog na  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i poroznog volumena koje to tlo ima u prirodnom stanju. Volumna gustoća se izražava u  $\text{g/cm}^3$ .

Gustoća čvrstih čestica ( $\varphi_\varepsilon$ ) predstavlja omjer mase suhoga tla i neporoznog volumena čvrstih čestica tla (mineralnih i organskih) bez zraka. Podatak o gustoći čvrstih čestica služi za izračunavanje poroznosti tla, a također daje informaciju o petrografskom sastavu te odnosu mineralnog i organskog dijela tla. Gustoća čvrstih čestica određuje se piknometarskom metodom u inertoj tekućini poput vode, alkohola ili ksilola, a izračunava se iz odnosa količine tla i volumena istisnute tekućine. Gustoća čvrstih čestica se izražava u  $\text{g/cm}^3$ .

Ukupni porozitet tla ili ukupni sadržaj pora u tlu (P) predstavlja zbroj svih pora u tlu bez obzira da li su one ispunjene zrakom ili vodom, a računa se iz gustoće volumne ( $\varphi_v$ ) i gustoće čvrstih čestica ( $\varphi_\varepsilon$ ). Razlikujemo vrlo porozna tla (iznad 60 % vol), porozna tla (45 - 60 % vol), malo porozna tla (30 - 45 % vol) i vrlo malo porozna tla (ispod 30 % vol).

Retencijski kapacitet tla za zrak (Kz) označava količinu zraka u tlu kada je tlo zasićeno do retencijskog kapaciteta tla za vodu (Kv). Kz se izračunava iz razlike ukupnog sadržaja pora (P) i retencijskog kapaciteta tla za vodu (Kv), a razlikujemo nekoliko vrsta Kz: vrlo mali (ispod 4 % vol), mali (4 - 8 % vol), osrednji (8 - 12 % vol), velik (12 - 16 % vol) i vrlo velik (iznad 16 % vol) (PATEKAR, 2015).

#### **4.2.8. Određivanje starosti istraživanih naslaga**

Neke tvari emitiraju vidljivo svjetlo kada apsorbiraju određeni oblik energije i tu pojavu nazivamo luminiscencijom (SLOVENEK, 2011). Metoda luminiscencije pripada radioaktivnim metodama datiranja, a bazira se na mjerenju kumulativnog efekta prirodne radioaktivnosti u kristalnoj strukturi minerala ili fosila. Osnovni princip govori da što je

veći broj zarobljenih elektrona ili veći defekt rešetke, predstavlja dužu izloženost zračenju, a shodno tome znači da je i starost materijala veća (WALKER, 2005; WACHA et al., 2011).

Datiranje luminiscencijom otkriva vrijeme proteklo od posljednjeg izlaganja sedimenta Sunčevom svjetlu što reducira latentni luminiscentni signal u mineralima. Velika prednost metode je direktno određivanje starosti sedimenta (WACHA et al., 2011). Koristi se prisustvo radioaktivnih izotopa elemenata poput urana, torija i kalija. Minerali kvarca i feldspata predstavljaju dozimetre koji bilježe količinu zračenje kojim su bili podvrgnuti. Imaju sposobnost spremanja djelića te radioaktivne energije u svojoj kristalnoj strukturi koja se s vremenom akumulira. Prikupljeno zračenje, odnosno energija se iz minerala otpušta u obliku svjetlosti (luminiscencije). U SI sustavu, jedinica za apsorbirano zračenje je Gray (Gy) u J/kg. To je mjera za količinu energije koju je apsorbirao uzorak ili doza.

Laboratorijskim mjerenjem luminiscencije se izračunava ukupna apsorbirana doza koju nazivamo ekvivalentnom dozom ( $D_e$ ). Količina energije koja se preko zračenja apsorbira iz okoline tijekom godine se naziva godišnjom dozom ( $D_r$ ) te se izražava u Gray/godinu, a može se izračunati iz direktnog mjerenja količine zračenja ili kemijske analize okolnog materijala te izračuna koncentracije radioaktivnih izotopa u istom. Jednadžbu izračuna starosti pomoću luminiscencije iskazujemo izrazom:

$$\text{Starost [a]} = \frac{D_e [\text{Gy}]}{D_r \left[ \frac{\text{Gy}}{\text{godina}} \right]} \quad (4.4)$$

gdje  $a$  predstavlja godinu,  $Gy$  gray, odnosno apsorpciju jednog džula energije zračenja po kilogramu mase,  $D_e$  ekvivalentnu dozu, a  $D_r$  godišnju dozu kojoj je okolni sediment izložen tijekom jedne godine.

Najčešći način datiranja sedimenata luminiscencijom koji se vrši u laboratoriju je poticanje oslobađanja elektrona pomoću svjetlosti (DULLER, 2008). Kako traje mjerenje, dolazi do oslobađanja zarobljene energije dok se dozimetar (zrno kvarca ili feldspata) ne isprazni. Dobiveni signal je optički stimulirana luminiscencija (*eng. optically stimulated luminescence, OSL*). Najvažnije je da je valna duljina stimulirajuće svjetlost drugačija od valne duljine luminiscencije mineralnog zrna kojeg analiziramo. Za stimulacijsko svjetlo se koriste diode koje emitiraju svjetlost u plavom dijelu spektra i generiraju OSL signal od kvarca i feldspata (OSL blue). Koriste se i diode koje emitiraju infracrvenu svjetlost, pa se

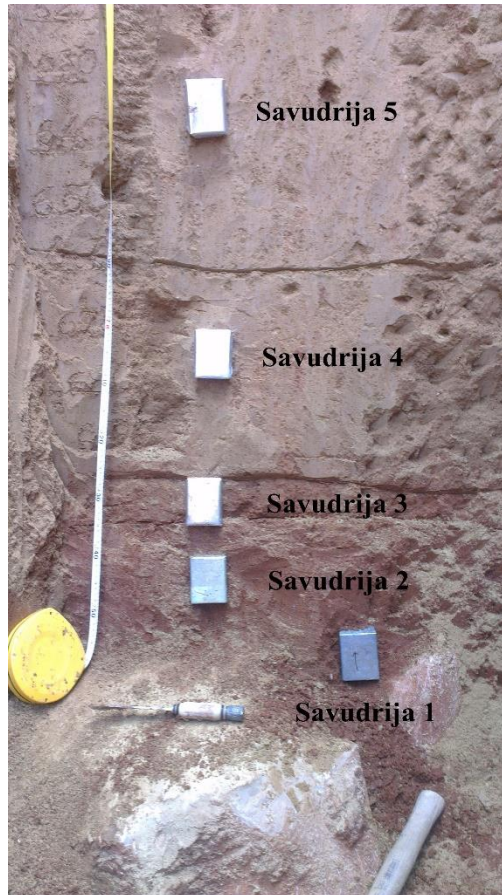
dobiveni signal naziva infracrveno stimulirana luminiscencija (*eng. Infrared stimulated luminescence, IRSL*) te ga daju samo feldspati na sobnoj temperaturi (DULLER, 2008).

Kod mjerenja feldspata, potrebno je paziti na postupno nestajanje signala s vremenom zbog čega se često dobiju pogrešni, podcijenjeni podaci datiranja starosti. Kako bi se to spriječilo, u laboratoriju se tijekom mjerenja simultano izvodi test i korekcija nestajanja pomoću faktora pogreške (*eng. fading test, fading correction*). U posljednje vrijeme se uvodi i mjerenje stabilnijim signalom na višim temperaturama, najčešće 225° i 290°C koje nazivamo pIRIR (*eng. post-infrared infrared stimulated luminescence*) (WACHA i FRECHEN, 2011) (SEDAK, 2015).

Starost sedimentacije je određena u Leibniz Institute for Applied Geosciences u Njemačkoj, metodom infracrveno stimulirane luminiscencije (IRSL).

### **4.3. Mikropedološka analiza**

Mikropedologija je studija tla i uzoraka regolita u njihovom neporemećenom stanju na mikroskopskoj razini u svrhu identifikacije različitih konstituenata tla te određivanja međusobnih odnosa. Podrazumijeva sistem termina i zakonitosti za opisivanje, mjerenje i interpretaciju nastanka i funkcije tla. Osnivačem mikropedologije smatra se W. L. Kubiëna, austrijski pedolog, koji je prvi predložio promatranje in situ uzoraka tla za dobivanje najboljih rezultata interpretacije (STOOPS, 2003). Dio mikropedologije koji se bavi analizom građe tla pomoću mikroskopskih preparata se naziva mikromorfologijom, premda se oba termina često upotrebljavaju kao sinonimi (DURN, 1996).



*Slika 4-5. Mikromorfološki preparati sa mjestom uzorkovanja na profilu (nedostaje Savudrija 6 na prikazu)*

Mikromorfološka istraživanja se osnivaju na principima očuvanja strukture i funkcionalnog ispitivanja radi čega je neophodno raditi na neporemećenim i većinom prirodno orijentiranim uzorcima s obzirom na vertikalnu anizotropiju profila tla koja se bilježi na uzorku (**Slika 4-5**). Analiza se vrši na mikroskopskom preparatu debljine ~30 µm koji je prethodno impregniran epoksidnom smolom, zalijepljen na stakleni predložak, zatim rezan i brušen do potrebne debljine.

Uzorkovanje predstavlja ključni korak u mikromorfologiji. Bilo kakva pogreška značajno utječe na analizu i interpretaciju uzorka, pa je iznimno važno prethodno iskustvo i preciznost. Odabrani dijelovi pedološkog profila bi trebali prethodno biti temeljito opisani i reprezentativni za područje istraživanja. Uzorci se običavaju uzimati iz središnjeg dijela pojedinog horizonta, izuzev u situacijama kada se posebna pažnja posvećuje granicama između horizonata i kontaktima sa podlogom. Uzorci se uzimaju in situ pomoću tzv. Kubienovih kutija, metalnih posuda dimenzija 75 x 55 x 40 mm koje imaju oštre bridove te poklopac (**Slika 4-6**).



*Slika 4-6. Primjer Kubienine kutije za uzorkovanje (izvor: <http://www.thin.stir.ac.uk/consultancy/>)*

Aluminijske kutije se spremaju u plastične vrećice koje se dodatno zatvore s ljepljivom vrpcom da bi se što duže zadržala prirodna vlažnost. Neophodno je očuvati neporemećenost uzorka tijekom transporta do laboratorija (STOOPS, 2003).

Prvi prihvaćeni morfoanalitički sustav za mikromorfološki opis anorganskog dijela tla pomoću mikroskopa dao je BREWER (1964) koji se i danas koristi u SAD-u i Kanadi. Dok je u Europi uobičajeniji „Priručnik za opis mikroskopskih preparata tla“ od grupe autora BULLOCK et al. (1985). Koristi se i višejezični rječnik mikromorfoloških termina od autora JONGERIUS i RUTHERFORD (1979). Izuzev u istraživanju geneze tla, mikromorfologija uvelike pomaže i u istraživanju paleotala (DURN, 1996).

#### **4.3.1. Definicije osnovnih termina u mikromorfologiji**

Tijekom analize mikromorfoloških preparata, obraćena je pozornost na niz karakteristika koje će biti detaljnije pojašnjene u ovom potpoglavlju. Definicije osnovnih pojmova su preuzete iz DURN (1996) i STOOPS (2003).

Kao i kod petrografije, prvo je potrebno definirati sastav i strukturu tla, s time da je potonje ustvari glavni interes mikromorfologije. Struktura ili građa tla predstavlja raspored i međusoban odnos konstituenata tla, samu organizaciju materijala i vezanu genezu. U praksi je nemoguće opisati u potpunosti građu tla zbog njegove višeznačne kompleksnosti,

stoga se pažnja posvećuje pojedinim aspektima. Nadalje, interpretacija je subjektivna i ovisi isključivo o znanju i iskustvu promatrača.

Građu tla (*engl. soil fabric*) dijelimo na promatranu i integriranu. Promatrana građa tla se bavi sa veličinom, oblikom, rasporedom i učestalošću različitih konstituenata tla promatrane na određenom povećanju i određenom metodom. Dok integrirana građa tla nastaje kombinacijom nekoliko različitih građi tla promatranih na različitim povećanjima i metodama (npr. polarizacijski mikroskop i SEM).

Jedinica građe (*engl. fabric unit*) je konačna, trodimenzionalna jedinica ograničena prirodnim granicama, statistički homogena na nivou promatranja te se može razlikovati od drugih jedinica građe na temelju primjenjene metode i povećanja. Na svakom nivou promatranja, identificirane homogene zone predstavljaju jedinice građe (npr. kvarcna zrna, Fe nodule, glinene prevlake, pore). Kriterij homogenosti bi se trebao razmatrati u širem smislu. Kada nekoliko jedinica građe ima jednake karakteristike na razini promatranja, smatraju se parcijalnom građom tla. Najčešće predstavljaju naslijeđene značajke iz ishodišnog materijala, prijašnje pedogeneze i dr.

Osnovni elementi tla (*engl. basic components*) su najjednostavnije jedinice građe i označavaju pojedine čestice koje se daju razlučiti optičkim mikroskopom te sitni materijal koji je teško razlučiv od mase tla. Osnovni elementi su krupne mineralne komponente, sitne mineralne komponente i organske komponente. Zbog značajno drugačijih građa pojedinih tala, granica između krupne i sitne mineralne materije nije fiksna i razlikuje se od uzorka do uzorka. Odnos između distribucije krupnijih jedinica građe te sitnijih jedinica građe i asociраних пора се назива c/f odnos (od *engl. coarse/fine*), dok se odabrana granica između krupne i sitne materije piše u indeksu iza c/f odnosa.

Tlo je vrlo heterogen agregat i njegova se građa ne može proučiti u potpunosti. Upravo zbog toga je BULLOCK et al. (1985) napravio distinkciju između osnovne mase tla i pedotvorenine. Osnovna masa tla (*engl. groundmass*) je poopćen pojam koji se koristi za krupni i sitni materijal koji pak stvara bazni materijal tla u mikroskopskim preparatima. Pedotvorenine (*engl. pedofeatures*) se razlikuju po tome što su to diskretnije jedinice građe tla koje se raspoznaju od ostatka materijala po razlici u koncentraciji jedne ili više sastavnica ili pak po razlici u unutrašnjoj građi.

Napravljena je razlika između pedotvorenine koje se formiraju iz promjene unutar osnovne mase tla te njih nazivamo matriks pedotvorenine, i onih koje se stvaraju izvan osnovne mase tla koje nazivamo intruzivnim pedotvoreninama.

Tekstura tla ili mikrotekstura se bavi veličinom, oblikom i rasporedom primarnih čestica i praznina u agreriranom i neagreriranom materijalu, ali i veličinom, oblikom i rasporedom prisutnih agregata. Načelno predstavlja odnos krutih faza tla i praznina u tlu.

B-građa (*engl. fabric of the micromass, b-fabric*) je pojam koji opisuje podrijetlo, ponašanje i distribuciju interferencijskih boja u mikromasi koja se sastoji od anizotropnih minerala glina. Ako se te zone u kojima se javljaju interferencijske boje sastoje od malih, ujednačenih domena, koristi se termin šarena, zrnasta b-građa. Ako su zone izduženije i nalikuju trakama, onda se koristi pojam trakasta b-građa. U slučaju generalne orijentacije glinovitog materijala naslijeđenog iz sedimentacijskih procesa, govorimo o b-građi oblika brazde. Uz ove tri, razlikujemo još dvije glavne vrste b-građe i to kristalinsku i neraspoznatljivu b-građu. Potonja se odlikuje nedostatkom interferencijskih boja u mikromasi, dok se kristalinska b-građa karakterizira prisustvom malih mineralnih zrna koja određuju interferencijsku boju cjelokupne mikromase.

Prevlake, a među njima posebno glinene prevlake imaju veliki značaj u američkoj taksonomiji tala u kojoj definiraju argilitne horizonte (iluvijalni horizont koje se izdvaja velikom akumulacijom minerala glina). Prevlake su intruzivne pedotvorenine koje pokrivaju prirodne površine praznina, zrna i agregata u tlu. Raspoznajemo i hipoprevlake te kvaziprevlake. Obje pripadaju matriks pedotvoreninama.

Prilikom opisa mikromorfoloških preparata, pažnja se također posvećuje i prazninama, kanalima, šupljinama te komorama koje su proizvod pedoturbacije i rastresitosti materijala.

Mikropedološka analiza je napravljena na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

## 5. Rezultati

### 5.1. Terenska istraživanja

U nastavku slijedi terenski zapisnik napravljen na Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu za profil Savudrija (**Tablica 5-1**).

**Tablica 5-1.** Terenski zapisnik profila Savudrija

NAZIV LOKACIJE I OZNAKA PROFILA	SAVUDRIJA
Datum opisa	14.5.2014.
Koordinate: x, y / nadmorska visina (m)	5384360, 5040936 / 3
Reljef	ravan do blago obronačan (0-3%)
Ekspozicija	JZ (usjek!)
Mikro reljef	mikrouzvisina
Oblik obronka	kompleksan
Površina obronka (površinski tok vode)	kompleksna
Korištenje zemljišta (utjecaj čovjeka)	U prošlosti iskapanje materijala (lesa) za cement (les korišten kao primjesa laporu) – zadnjih cca 20god eksploatacija prestala. Usjek ovdje istražen je JZ rub zadnjeg značajnije preostalog materijala lesa, sačuvanog u obliku brdašca visokog 5-10m, širokog 5-10m i dugačkog cca 50m. Prije eksploatacije teren je bio zaravnjen i prekriven niskim raslinjem, kamenit i stjenovit (priopćenje Durn). Danas je blago nagnut prema obali mora (zbog iskapanja) i cca 150 m dalje od obale (i od istraženog usjeka) prekriven borovom šumom starom cca 20god.
Vegetacija	grmlje (patuljasto i veliko): kupina, trska, (Pinus, Vitis) d) trave _____
Stjenovitost površine zemljišta (%)	0-2% (mjestimično 15-40%)
Kamenitost površine zemljišta (%)	40-80% (mjestimično >80%)
Erozija (sada ili u prošlosti)	a) nema b) vodom c) vjetrom d) klizanjem  - moguća izražena erozija zbog otkopavanja materijala (klizanjem, odronima) te vjetrom (površina tla nekadašnja i današnja)
Stupanj erozije	a) blaga (oštećeni površinski horizonti) b) umjerena (odneseni površinski horizonti) c) jaka (odneseni površinski horizonti i oštećeni podpovršinski) d) ekstremna (velikim dijelom odneseni i podpovršinski horizonti)



**DODATNE NAPOMENE:**

Teorija akumulacije lesa na ovom mikrolokalitetu: karbonatna platforma je na ovom mjestu konkavna (vidi se da se spušta prema obali, pa opet izdiže), pa se les lakše inicijalno akumulirao i bivao prekriven vegetacijom, koja je služila kao ljepljivo za naknadne nanose lesa?

Nastavak **Tablice 5-1.**

OZNAKA PROFILA: SAVUDRIJA						
Oznaka horizonta						
15. 4Ck2	16. 5BC	17. 5Bg2	18. 6Bg	19. R		
Dubina horizonta (cm)						
590-680	680-720	720-730	730-750 (745-770)	>750		
Prijelaz između horizontata – Izraženost (cm)						
1. oštar (0-2) 2. izrazit (2-5) 3. postupan (5-15) 4. difuzan (>15)						
4	3	2	2	-		
Prijelaz između horizontata – Oblik						
Načelno ravan, ali u detaljima te na širem području usjeka nerijetko i nepravilan ili razlomljen te valovit.						
Trenutna vlaga tla						
1. jako suho 2. suho 3. malo vlažno 4. vlažno 5. mokro 6. jako mokro						
3	4	4	4	-		
Fragmenti stijena i/ili artefakata (%)						
0	2. 0-2	3. 2-5	4. 5-15	5. 15-40	6. 40-80	7. >80 8. Okamenjeni sloj tla
1	1	1	4-5	-		
Struktura (USDA 2002)						
1. granularna 2. angularna blokna 3. subangularna blokna 4. lamelarna						
5. prizmatična 6. kolumnarna 7. klinasta 8. nevezana 9. masivna (koherentna) 10. umjetna						
2-3	2-3	3	3	-		
Veličina strukturnih agregata (mm, primarna/sekundarna) – modifikacija prema FAO						
1. <1 2. 1-2 3. 2-5 4. 5-10 5. 10-20 6. 20-50 7. >50						
3 (2)	3(2)	3(2)	2(3)	-		
Izraženost strukture						
1. slaba (agregati jedva vidljivi in situ, pod pritiskom se tlo uglavnom ne raspada u cjelovite agregate) 2. umjerena						
3. jaka (agregati vidljivi in situ, pod pritiskom se tlo raspada u cjelovite agregate)						
2-1	2-1	2	2	-		
Prevlake gline – zastupljenost u odnosu na plohe agregata (%)						
1. 0 2. 0-2 3. 2-5 4. 5-15 5. 15-40 6. 40-80 7. >80						
-	-	1-2	1-4	-		

Nastavak **Tablice 5-1.**

OZNAKA PROFILA: SAVUDRIJA - nastavak						
Oznaka horizonta						
15. 4Ck2	16. 5BC	17. 5Bg2	18. 6Bg	19. R		
<b>Cementiranost / zbijenost sloja tla – stupanj</b>						
1. nema 2. zbijeno 3. slabo c. (lomi se u ruci) 4. umjereno c. (ne lomi se rukom) 5. očvrsnuto (ne lomi se pod čovjekom)						
1-2	1-2	2	2	-		
<b>Znakovi biološke aktivnosti</b>						
1. artefakti 2. krotovine 3. kanali (sisavci, gliste, insekti) 4. karbonizacija 5. ostalo 6. nema						
-	-	6	6	6		
<b>Korijenje - promjer (mm)</b>						
1. vrlo sitni (<0.5) 2. sitni (0.5-2) 3. srednji (2-5) 4. veliki (>5) 5. svi						
1,2			-			
<b>Korijenje &lt;2mm / &gt;2mm – zastupljenost (br. po dm2)</b>						
1. nema (0) 2. vrlo malo (1-20 / 1-2) 3. malo (20-50 / 2-5) 4. dosta (50-200 / 5-20) 5. puno (>200 / >20)						
2	2	1,2	1,2	-		
<b>Orijentacija (tragova) korijenja</b>						
1. dominantno vertikalna 2. dominantno horizontalna 3. neizražene jednoznačne usmjerenosti						
3	3	3	-	-		
<b>Karbonatna reakcija matriksa tla (10% HCl)</b>						
1. nema 2. blaga (šum) 3. umjerena (vidljiva) 4. jaka (pjenjenje) 5. ekstremna (jako pjenjenje)						
4-5	4-5	4-5	-	-		
<b>Sekundarni karbonati – Zastupljenost (%)</b>						
1. nema 2. vrlo malo (0-2) 3. malo (2-5) 4. dosta (5-15) 5. puno (15-40) 6. jako puno (40-80) 7. dominantno (>80)						
6-7	6-7	5-6	5-6	-		
<b>Tip sekundarnih karbonata</b>						
1. konkrecije (tvrđe ili mekše) 2. praškaste disperzije 3. pseudomiceliji 4. sloj lapora 5. cementirani karbonatni sloj <10 cm						
1(2,3)	1(2,3)	1(2)	-	-		
<b>Sekundarni karbonati – Veličina (mm)</b>						
1. vrlo sitni (<2) 2. sitni (2-6) 3. srednji (6-20) 4. veliki (>20) 5. svi						
5	1,2	1(2)	-	-		

Tijekom izrade terenskog zapisa, postavljeno je nekoliko zaključaka. Među njima je pretpostavka da se pedogenetski izmijenjen les nalazi duž cijelog pedosedimentnog kompleksa te da nema C horizonta čistog lesa. Najdonji horizont koji se nalazi na krednim vapnencima je crvenica. Također su se uočile kućice puževa duž cijele vertikalne površine

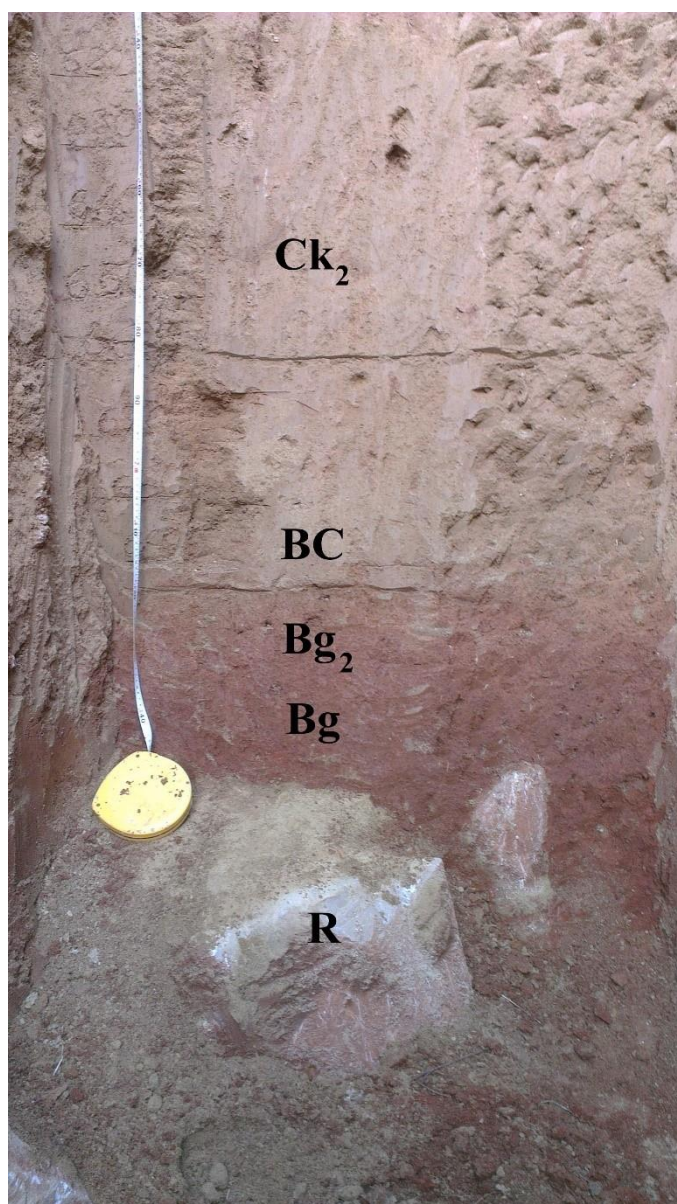
usjeka. Prilikom detaljnog pregleda horizonata, prepoznale su se Fe-Mn pedotvorenine (*engl. Redoximorphic features, RMF*) čiji udio raste sa dubinom (od 5 % u najgornjem, do 40-80 % u najdonjem horizontu).

Nakon opisa osnovnih karakteristika profila, učinjene su detaljnije podjele horizonata te analize istih. Prikazane morfološke karakteristike opisuju pedosedimentni kompleks Savudrije kao Ck<sub>2</sub>-BC-Bg<sub>2</sub>-Bg-R (**Tablica 5-2**) (**Slika 5-1**).

**Tablica 5-2.** Podjela horizonata pedosedimentnog kompleksa sa odgovarajućim laboratorijskim brojevima obrađivanih uzoraka

<b>Podjela horizonata</b>	<b>Dubina [cm]</b>	<b>Laboratorijski brojevi</b>
Ck <sub>2</sub>	590 - 680	4910
BC	680 - 720	4906
Bg <sub>2</sub>	720 - 730	4907
Bg	730 - 750	4908
R	> 750	

Prijelazi između horizonata su oštri, a uzorci su bili vlažni tijekom opisivanja. Izraženost strukture je umjerena do slaba sa slabo vidljivim agregatima i blagim raspadanjem na cjelovite agregate te angularnom i subangularnom bloknom strukturom.



*Slika 5-1. Podjela horizonata na dijelu pedosedimentnog kompleksa obrađivanom u ovom radu*

Materijal je pretežito nevezan. Fragmenata stijena ima do 40 % u horizontu iznad ishodišne stijene (Bg) i to pretežito uglovitog kamenja. Slaba je zastupljenost prevlaka glina u odnosu na plohe agregata što se kasnije i mikromorfološki potvrdilo (**vidi poglavlje 5.3.1.**). To upućuje na nerazvijenu zonu iluvijacije. Tlo je zbijeno uz jaku reakciju na 10 % HCl kiselinu čime je određen velik broj sekundarnih karbonata vrlo sitnih dimenzija (< 2 mm), premda se najgornji dio (uzorak 4910) izdvaja sa velikim udjelom sekundarnih karbonata varijabilnih dimenzija od 1 do iznad 20 mm. Tip sekundarnih karbonata varira

od kongrecija, preko praškastih disperzija do pseudomicelija. Vrlo je malo sitnog korijenja, a biološke aktivnosti i nema. Boja je određena pomoću Munsellovih tablica (**Tablica 5-3**).

**Tablica 5-3.** Prikaz uzoraka po dubini te pripadajućih vrijednosti tona (*eng. hue*), svjetline (*eng. value*) i intenziteta boje (*eng. chroma*).

uzorak	ton boje	svjetlina/ intenzitet
<b>4910</b>	2,5 YR	6/4
<b>4906</b>	10 YR	6/4
<b>4907</b>	7,5 YR	5/6
<b>4908</b>	2,5 YR	4/4

## 5.2. Laboratorijska istraživanja

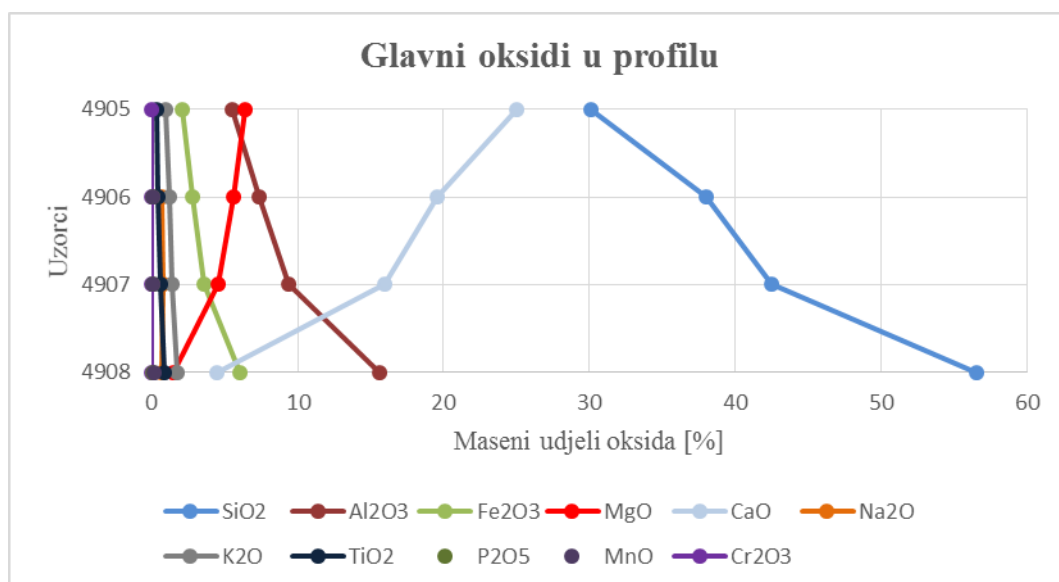
### 5.2.1. Rezultati kemijske analize

U **Tablicama 5-4, 5-5 i 5-6** prikazani su podaci kemijske analize dobiveni u ACME laboratoriju u Ontariu, Kanada. Glavni elementi su izraženi u masenim postocima oksida, a elementi u tragovima i lantanidi u ppm-ima. Uzorci su u tablicama poredani po dubini, s time da uzorak 4910 predstavlja najplići uzorak. U grafičkim prikazima je reprezentiran brojem 4905 i 4910 zbog lakše konstrukcije grafova, dok je u svim tablicama 4910.

**Tablica 5-4.** Distribucija glavnih oksida i gubitka žarenjem (G. Ž.) (u tež. %) u analiziranim uzorcima.

SAVUDRIJA					<b>Tablica 5-3.</b>
Uzorak	MDL	4910	4906	4907	4908
SiO <sub>2</sub>	0,01	30,14	38,02	42,48	56,53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	5,5	7,33	9,41	15,61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	2,08	2,84	3,62	6,04

MgO	0,04	6,41	5,57	4,58	1,52
CaO	0,01	25,03	19,58	15,99	4,49
Na <sub>2</sub> O	0,01	0,61	0,7	0,74	0,67
K <sub>2</sub> O	0,01	0,95	1,18	1,4	1,7
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,36	0,46	0,56	0,85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,06	0,08	0,09	0,07
MnO	0,01	0,05	0,07	0,08	0,12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002	0,014	0,02	0,022	0,031
G. ž.	-5,1	28,6	24	20,8	12,2
TOT/C	0,02	7,38	5,76	4,66	1,35
Sum	0,01	99,82	99,82	99,82	99,82



*Slika 5-2. Graf raspodjele glavnih oksida u profilu*

Uzorci 4910 (4905 na **Slici 5-2**), 4906, 4907 i 4908 pokazuju trend povećanja količine SiO<sub>2</sub> u rasponu od 30,14 do 56,53 tež.% (**Tablica 5-4**). Drugi po zastupljenosti, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> također pokazuje povećanje sa dubinom te varira od 5,5 do 15,61 tež.%. U sadržaju Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne postoje značajnije razlike između prvih tri uzorka, no uzorak 4908 ima gotovo dvostruko više željezovog oksida od prethodnog 4907 (6,04 tež.%). Kod MgO i CaO uočava se smanjenje udjela sa dubinom, s time da je pad daleko dramatičniji kod CaO nego kod MgO (sa 25,03 tež.% na 4,49 tež.%). Sadržaj K<sub>2</sub>O raste sa dubinom pedološkog profila, dok je

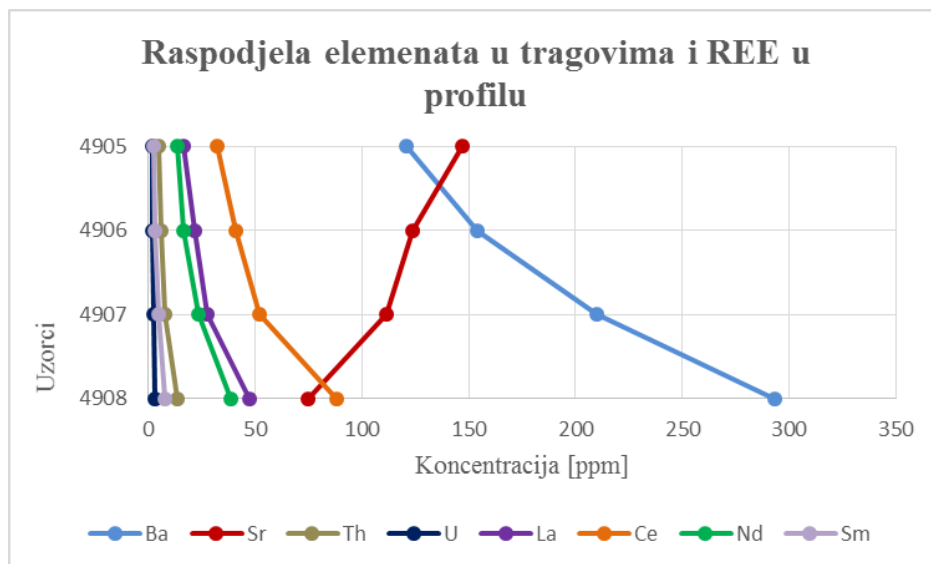
kod Na<sub>2</sub>O primjećen blagi porast kroz profil da bi sadržaj blago pao u uzorku 4908 (0,67 tež.%). Kod preostalih oksida zabilježen je generalni rast sa dubinom (**Slika 5-2**).

**Tablica 5-5.** Prikaz elemenata u tragovima (u ppm) u analiziranim uzorcima.

SAVUDRIJA					Tablica 5-4.
Uzorak	MDL	4910	4906	4907	4908
Ba	1	121	154	210	293
Be	1	<1	2	<1	3
Co	0,2	5,9	9,7	11,3	17,6
Cs	0,1	2,9	3	4,1	7,6
Ga	0,5	5,8	7,9	10,7	17,6
Hf	0,1	5	4,9	5,8	8,5
Nb	0,1	6,4	8,7	11,2	15,7
Rb	0,1	39,6	56,1	72	116,3
Sn	1	1	2	2	3
Sr	0,5	146,9	123,7	111,8	74,8
Ta	0,1	0,5	0,6	0,9	1,2
Th	0,2	5,1	6,4	8	13,9
U	0,1	2	2,1	2,6	3,2
V	8	44	59	82	165
W	0,5	0,9	1,1	1,5	2,4
Zr	0,1	190	199,8	230,8	323,1
Y	0,1	14,5	16,2	23,2	34,8
Mo	0,1	0,4	0,4	0,8	1,4
Cu	0,1	10,9	14	16,9	21,6
Pb	0,1	7,4	9,6	12,8	21,8
Zn	1	22	30	34	51
Ni	0,1	19,7	28,9	32,8	47,7
As	0,5	5,4	6,2	8,7	14,4
Cd	0,1	0,3	0,2	0,3	0,6
Sb	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3
Bi	0,1	0,1	0,2	0,2	0,5
Ag	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Au (ppb)	0,5	2,2	0,6	3,7	3,8

Hg	0,01	0,05	0,06	0,04	0,05
Tl	0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,3
Se	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5

Najzastupljeniji element u tragovima je Zr kojemu raste sadržaj s dubinom (**Tablica 5-5**). Nakon njega obilnošću se izdvaja Ba te ga blisko slijedi Sr sa obrnutim udjelom, odnosno Ba raste sadržaj kroz pedosedimentni kompleks, a Sr opada. Također valja spomenuti i Rb (116,3 ppm) i V (165 ppm) koji imaju najveće koncentracije u najdonjem uzorku 4908. Generalni trend ostalih elemenata je povećanje s dubinom te visoke koncentracije u uzorku 4908 – Ga i Co (oboje 17,6 ppm), Nb (15,7 tppm), Th (19,9 ppm), Y (34,8 ppm), Ni (47,7 ppm) i As (14,4 ppm) (**Slika 5-3**).



*Slika 5-3. Graf raspodjele najzanimljivijih elemenata u tragovima i REE u profilu (uzorak 4905 predstavlja 4910)*

**Tablica 5-6.** Prikaz najinteresantnijih lantanida (u ppm) analiziranih uzoraka.

SAVUDRIJA					Tablica 5-5.
Uzorak	MDL	4910	4906	4907	4908
La	0,1	16,6	22	27,7	47,3
Ce	0,1	32,1	41,2	52,1	88,5
Nd	0,3	13,5	16,9	23,4	38,6



Sm	0,05	2,59	3,32	4,73	7,64
----	------	------	------	------	------

Izdvojeni lantanidi koriste se prilikom izrade geokemijskih omjera kod determinacije ishodišta materijala. Njihovi trendovi kroz uzorke su prikazani na **Slici 5-3**. Uočava se slično ponašanje La i Nd, dok pedosedimentni kompleksa obiluje Ce koji se u najvećoj koncentraciji nalazi u najdubljem uzorku 4908. Sm je vrlo malo naspram ostalih lantanida (**Tablica 5-6**).

### 5.2.2. Rezultati geokemijskih omjera

U **Tablici 5-7** su prikazani izračunati geokemijski omjeri (SHELDON i TABOR, 2009) nakon preračuna masenih postotaka (tež.%) oksida i ppm elemenata u tragovima koji su se prethodno podijelili sa molarnom masom, u molarni sadržaj po masi uzorka (hmol/kg). Dok se u **Tablici 5-8** nalaze CIA i CIW vrijednosti.

**Tablica 5-7.** Omjeri za kvantifikaciju pedogenetskih procesa ( $\Sigma\text{Baza}=\Sigma(\text{Ca, Mg, Na, K})$ ).

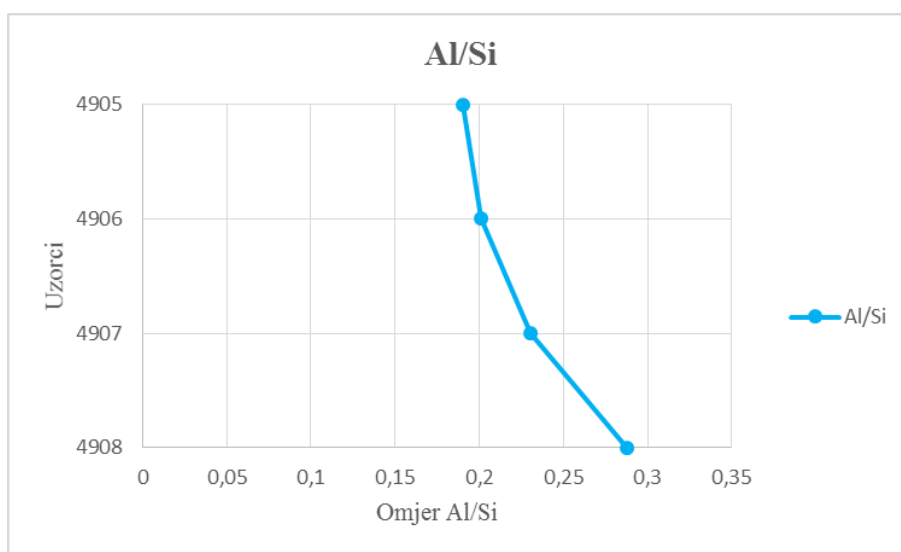
Uzorak	Al/Si	Ti/Al	$\Sigma\text{Baza}/\text{Al}$	$\Sigma\text{Baza}/\text{Ti}$	Ba/Sr	La/Ce	U/Th	Sm/Nd
4910	0,190	0,037	4,607	124,900	0,526	0,522	0,382	0,184
4906	0,201	0,035	2,865	81,016	0,794	0,539	0,320	0,188
4907	0,231	0,034	1,879	56,037	1,198	0,536	0,317	0,194
4908	0,287	0,031	0,427	13,924	2,499	0,539	0,224	0,190

Zbog toga što su u uzorcima paleotla prisutni sekundarni karbonati, omjeri koji sadrže Ca i Mg nisu dovoljno pouzdani za korištenje u interpretaciji. Sekundarni karbonati se nastali nakon što se formiralo tlo, odnosno nanio les, pa prikrivaju pedogenetske procese kroz koje je tlo nastalo. Zbog toga omjere  $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}$  i  $\Sigma\text{Baza}/\text{Ti}$  ne možemo koristiti prilikom interpretacije (SHELDON i TABOR, 2009).

Prilikom izrade grafičkih prikaza izračunatih geokemijskih omjera, došlo je do male tehničke nepravilnosti. Naime, uzorak 4910 je zbog svoje numerički nelogične pozicije povrh pedološkog profila, morao prijeći u 4905 kako bi krivulje imale smisla. Uzorak je naknadno imenovan tijekom određivanja pedološkog profila i prethodni brojevi

su već bili dodijeljeni horizontima iznad. U svim tablicama se koristi originalni laboratorijski broj 4910.

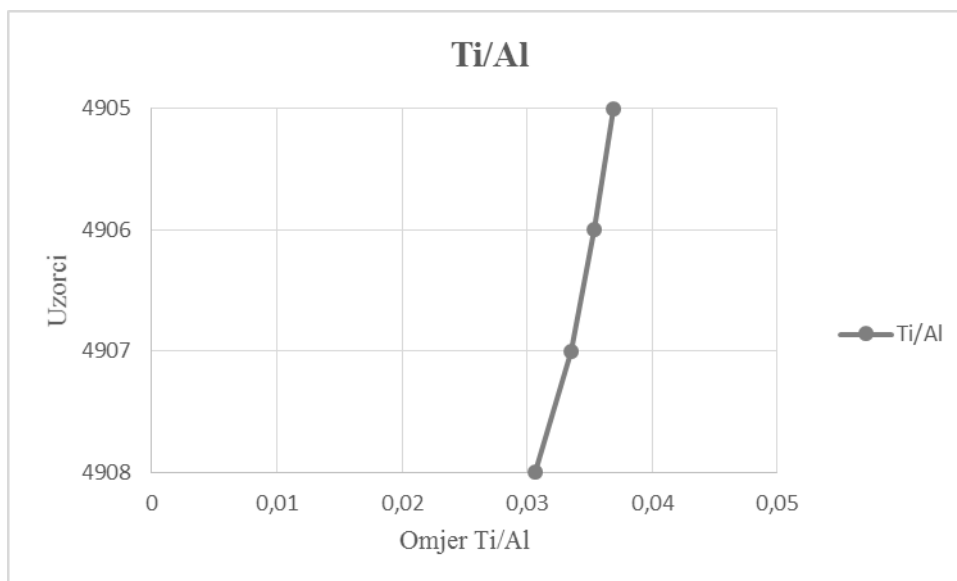
Al/Si omjer (**Slika 5-4**) se smatra mjerom „glinovitosti“ zbog akumulacije aluminija u glinovitim materijalima, dok silicij ostaje u matičnom supstratu. Manji omjer znači manji udio minerala glina što odgovara dosadašnjim rezultatima koji izdvajaju 4908 uzorak kao najobilniji u glinovitom materijalu. Ovaj omjer je time pouzdan indikator kemijskog trošenja i to prije svega hidrolize (SHELDON i TABOR, 2009).



*Slika 5-4. Omjer Al/Si sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910)*

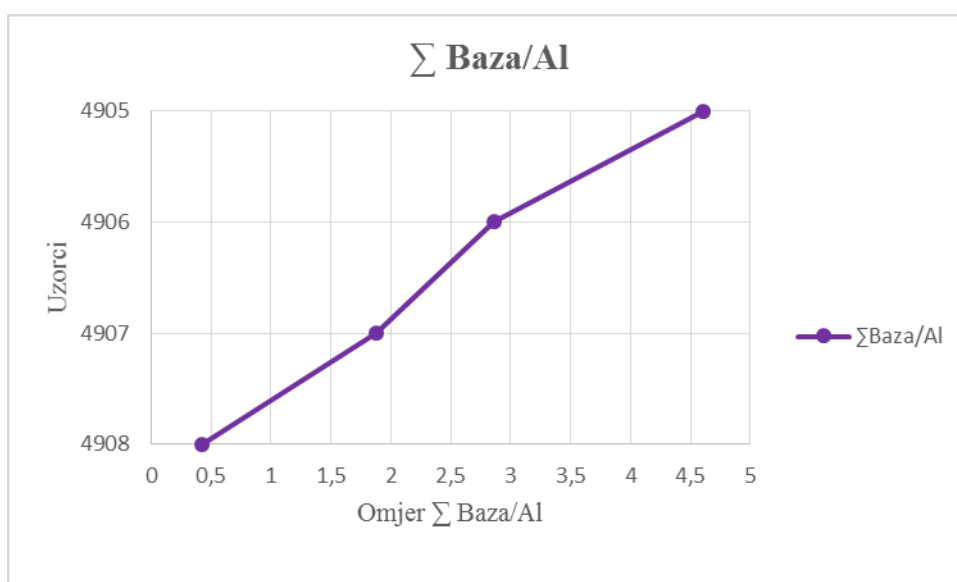
Omjer Ti/Al reflektira ishodište materijala te ukazuje na proces acidifikacije tijekom pedogeneze (SHELDON i TABOR, 2009). Dobivene vrijednosti prikazane su na **Slici 5-5**.

Uočava se trend smanjenja omjera kroz profil, premda su vrijednosti vrlo niske i generalno ujednačene. Obzirom da udjel Al po dubini profila relativno raste u odnosu na Ti, to jasno indicira da po dubini profila raste udio glinovite frakcije. U navedenom kontekstu ovaj omjer je značajniji u smislu indiciranja trošenja nego što reflektira ishodišni materijal.

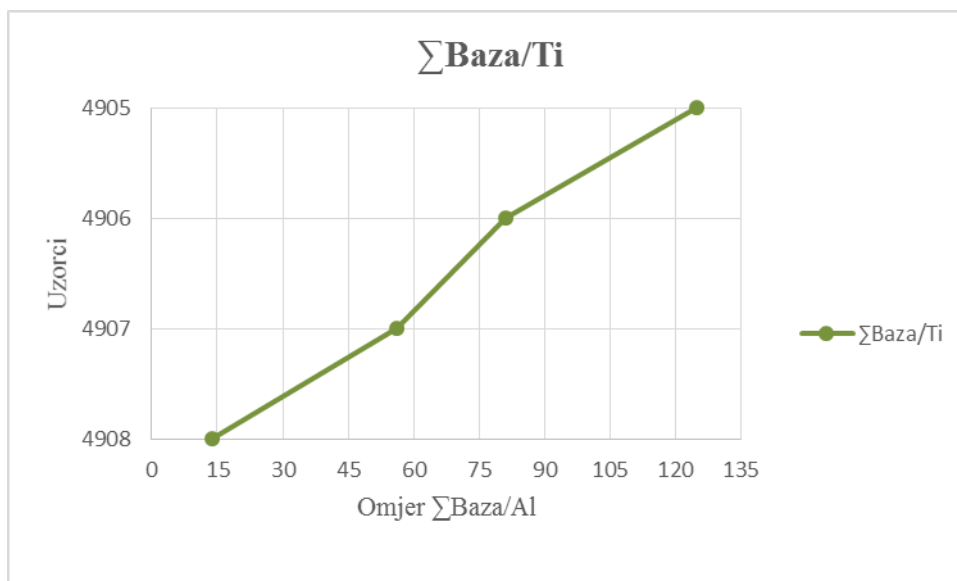


*Slika 5-5. Omjer Ti/Al sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910)*

Omjer  $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}$  (Slika 5-6) se koristi da bi se kvantificiralo trošenje paleotla. Manji omjer ukazuje na jaču hidrolizu. U uzorcima paleotla su prisutni sekundarni karbonati, pa se omjeri koji sadrže Ca i Mg ne smatraju dovoljno pouzdanim za korištenje u interpretaciji te se neće uzeti u obzir. Ovaj geokemijski omjer indicira ispiranje materijala. No zbog toga što sadrži Ca i Mg također se neće koristiti u interpretaciji. Isto vrijedi i za omjer  $\Sigma\text{Baza}/\text{Ti}$  (Slika 5-7).

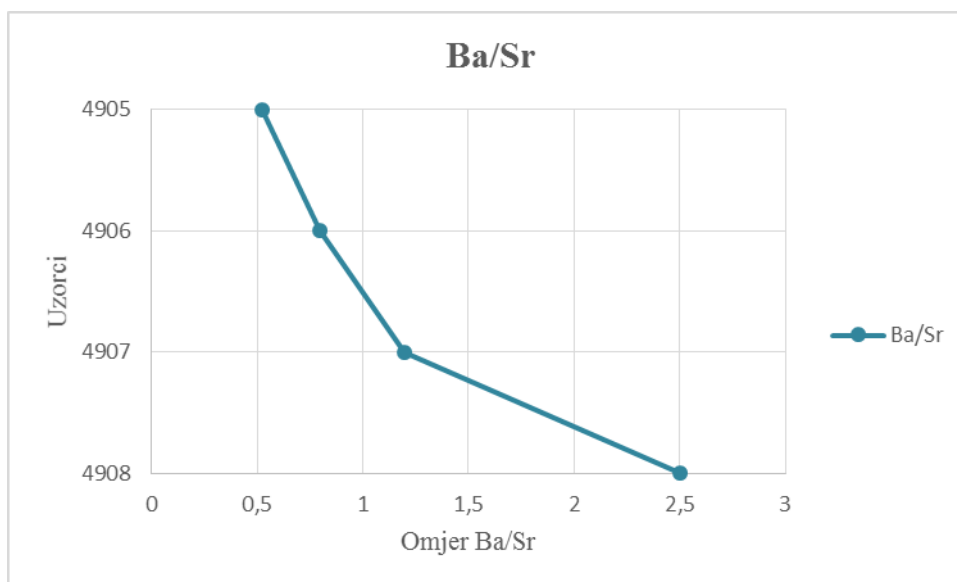


*Slika 5-6. Omjer  $\Sigma\text{Baza}/\text{Al}$  sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910)*



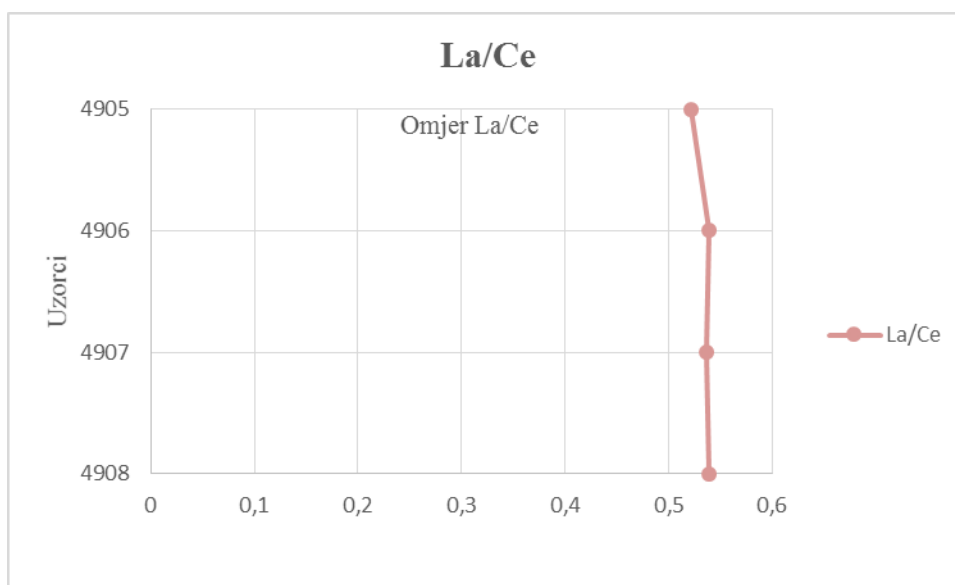
Slika 5-7. Omjer  $\Sigma$ Baza /Ti sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910)

Ba/Sr omjer smatramo indikatorom ispiranja tijekom pedogeneze (Slika 5-8) i ukazuje na izlučivanje tijekom trošenja. Stroncij je znatno topiviji od barija te je kod jakog izlučivanja taj omjer relativno nizak. Zapažamo veliko povećanje u najdubljem uzorku 4908 koje predstavlja smjer odvijene drenaže.

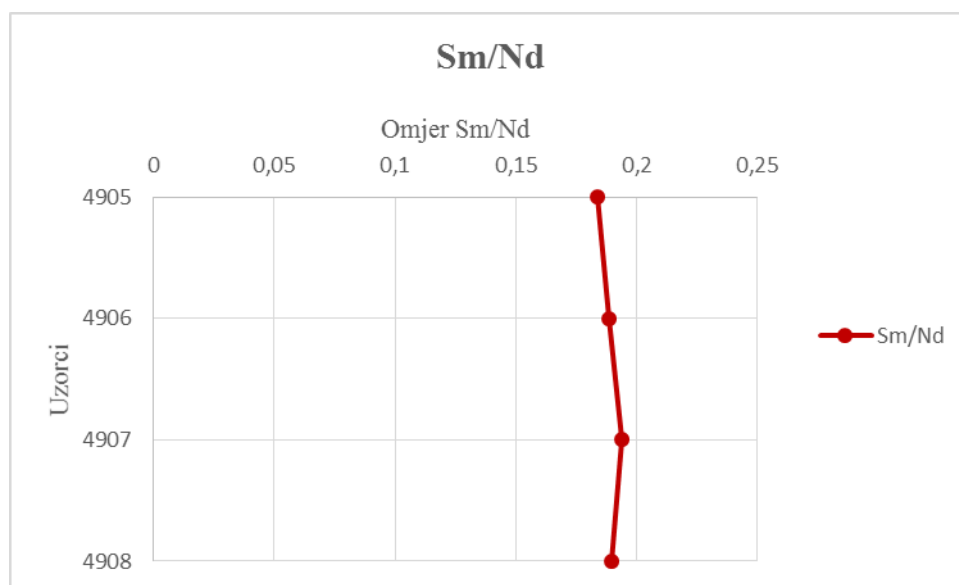


Slika 5-8. Omjer Ba/Sr sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910)

Omjeri La/Ce i Sm/Nd se često koriste za kvantificiranje provenijencije jer su relativno stabilni u uvjetima pedogeneze (**Tablica 5-7**). Omjer im je konstantan po dubini jer se kemijski slično ponašaju (**Slika 5-9** i **Slika 5-10**). La/Ce omjer je dobar indikator provenijencije za tla nastala na lesu, kao što su prikazali RUBINIĆ et al. (2014) (SEDAK, 2015). Podudarnost grafova ukazuje na istu provenijenciju lesa.

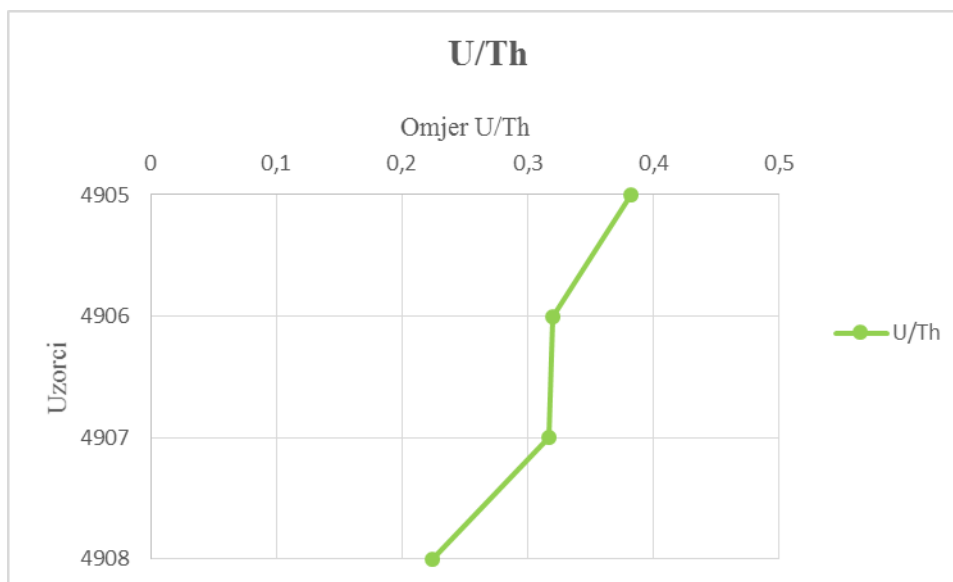


*Slika 5-9. Omjer La/Ce sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910).*



*Slika 5-10. Omjer Sm/Nd sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910)*

Omjer U/Th predstavlja potencijalni indikator ishodišta materijala (**Slika 5-11**). Dolazi do naglog smanjenja kroz pedološki profil na najdubljem uzorku 4908. To može indicirati drugačije uvjete pedogeneze, ali i utjecaj ishodišne stijene na kemizam horizonata iznad.



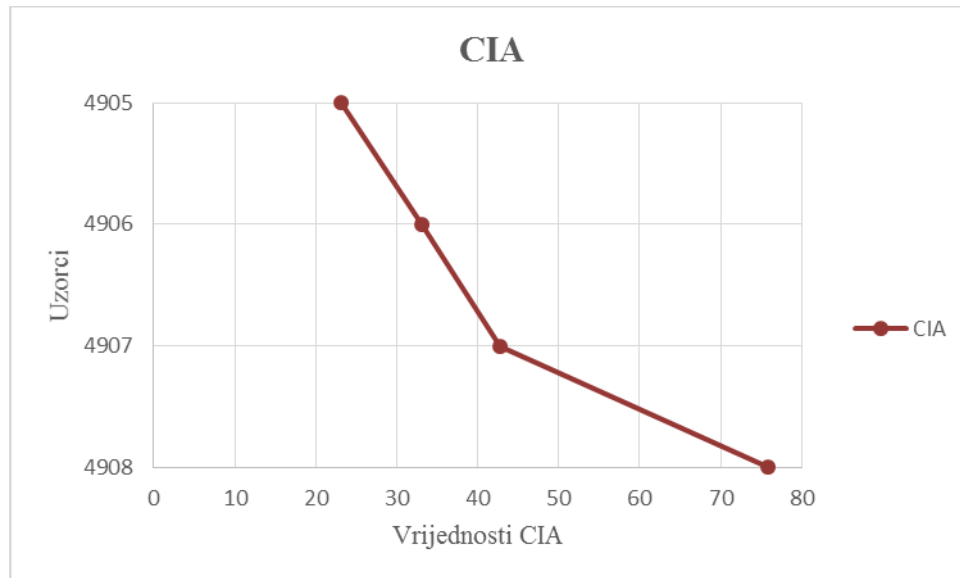
*Slika 5-11. Omjer U/Th sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910)*

**Tablica 5-8.** Omjeri CIA i CIW koji kvantificiraju indekse trošenja.

Uzorak	CIA	CIW
4910	23,18459	23,84354
4906	33,09574	34,35905
4907	42,75385	44,71678
4908	75,8048	80,38447

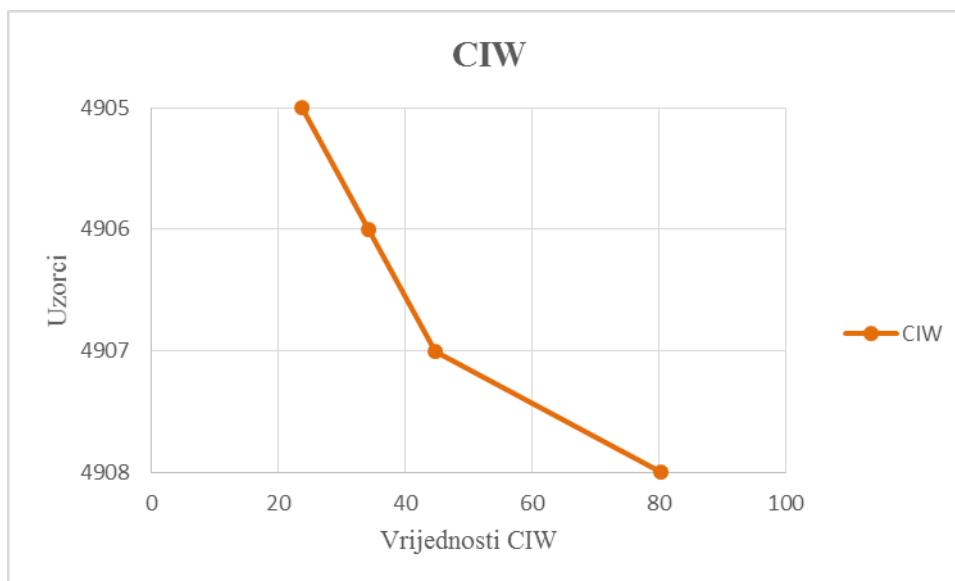
CIA i CIW vrijednosti se koriste kao indikator intenziteta trošenja, te se mogu koristiti za određivanje paleoklimatskih uvjeta, točnije paleoprecipitacije (SHELDON i TABOR, 2009). Vrijednosti CIA i CIW prikazane su na **Slici 5-12** i **Slici 5-13**. No indeksi trošenja (CIA, CIW) sadrže Ca u svojoj jednadžbi te ih se time smatra nepouzdanim zbog

povećanog udjela Ca iz sekundarnih karbonata. CIA omjer kvantitativno pokazuje trošenje feldspata i formiranje minerala glina. Kako se povećava udio gline, povećava se i udio Al, dok udio Ca, K, Na pada i dobiju se povećane vrijednosti CIA (**Slika 5-12**). Ne možemo koristiti vrijednosti ovog indeksa u interpretaciji.



*Slika 5-12. CIA omjer sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910)*

Iz tog CIA indeksa proizašao je CIW, tj. kemijski indeks trošenja. Kalij je isključen iz jednadžbe zbog ilitizacije smektita s dubinom te naknadnog dodatka metasomatozom tijekom dijagenese. Trend CIW odgovara CIA krivulji, no također se zbog kalcija ne može koristiti (**Slika 5-13**).



Slika 5-13. CIA omjer sa uzorcima poredanim po dubini (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910)

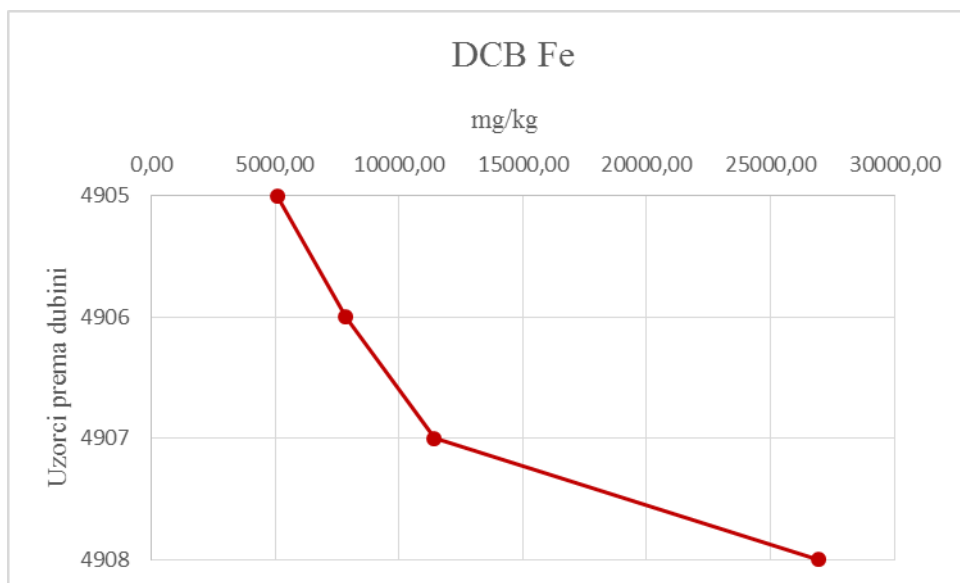
### 5.2.3. Rezultati analize željeza i mangana topivih u ditionit-citrat-bikarbonatu i oksalatu

Rezultati dobiveni mjerenjem koncentracija željeza i mangana pomoću AAS-a su prikazani u **Tablicama 5-9, 5-10, 5-11 i 5-12** te na **Slikama 5-14, 5-15, 5-16 i 5-17**. Također je izračunata aritmetička sredina, standardna devijacija, interval pouzdanosti i relativna standardna devijacija (RSD).

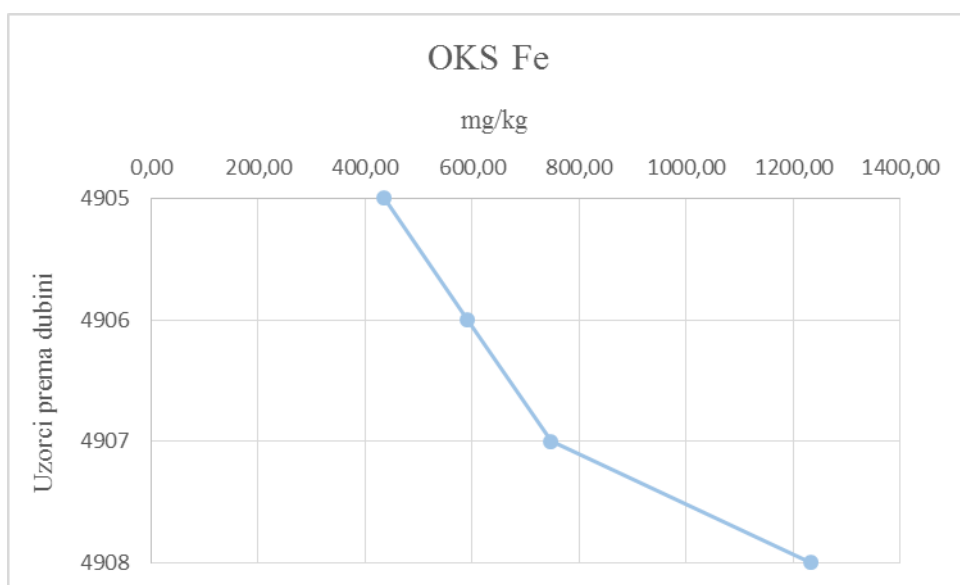
**Tablica 5-9.** Rezultati mjerenja DCB i OKS metodom otopljenog željeza pomoću AAS-a te izračunati statistički parametri.

DCB Fe <sub>d</sub>	Udio željeza (mg/kg)	Standardna devijacija	Interval pouzdanosti	RSD (%)
4910	5079,20	87,65	99,2	1,0
4906	7864,77	86,38	97,7	0,3
4907	11429,18	473,01	535,2	0,3
4908	26954,77	999,06	1130,5	0,7
<b>OKS Fe<sub>o</sub></b>				
4910	435,44	19,39	21,9	1,0
4906	591,70	14,68	16,6	0,5
4907	746,90	23,21	26,3	0,4
4908	1233,49	6,41	7,3	0,6





*Slika 5-14. Grafički prikaz udjela željeza otopljenog DCB metodom kroz obrađivani dio profila (4905 predstavlja uzorak 4910)*

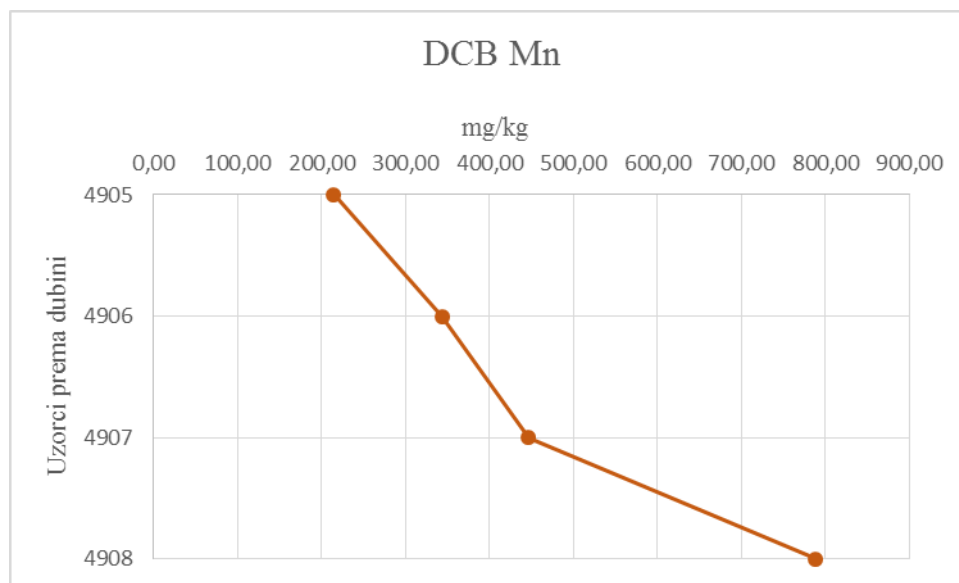


*Slika 5-15. Grafički prikaz udjela željeza otopljenog OKS metodom kroz obrađivani dio profila (4905 predstavlja 4910)*

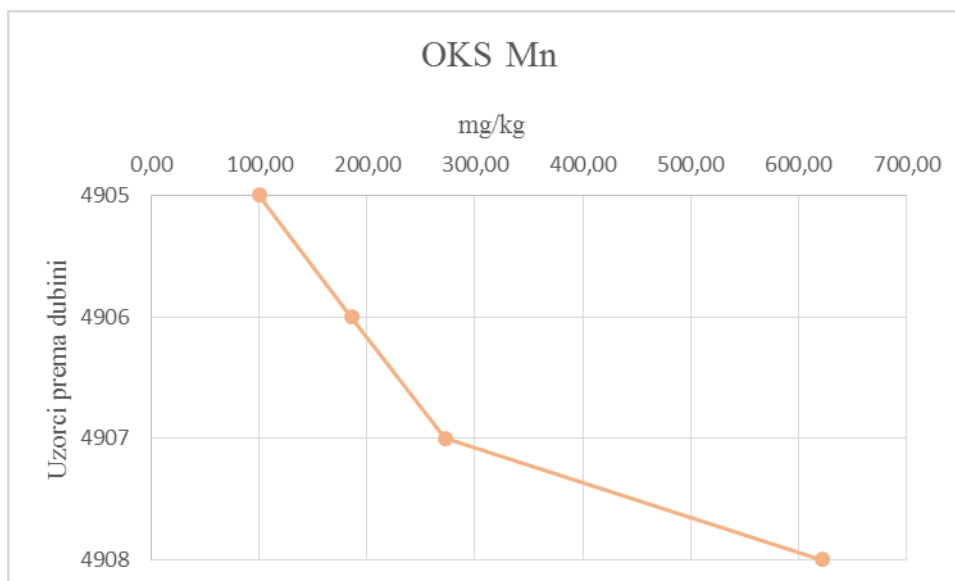
Izdvađa se uzorak 4908 koji ima najveći udio Fe oksida, dok 4910 ima najmanje, što se dalo i očekivati iz drugih analiza. Interesantno je spomenuti i blaži trend povećanja OKS Fe naspram DCB Fe u uzorku 4908 što indicira vrlo velik udio dobro kristaliziranih Fe oksida.

**Tablica 5-10.** Rezultati mjerenja DCB i OKS metodom otopljenog mangana pomoću AAS-a te izračunati statistički parametri.

DCB Mn <sub>d</sub>	Udio mangana (mg/kg)	Standardna devijacija	Interval pouzdanosti	RSD (%)
4910	214,54	10,50	11,9	0,9
4906	343,49	10,20	11,5	0,3
4907	446,14	15,58	17,6	0,2
4908	788,28	28,88	32,7	0,4
OKS Mn <sub>o</sub>				
4910	100,45	1,07	1,2	1,0
4906	185,67	2,43	2,7	0,6
4907	272,67	4,42	5,0	0,3
4908	621,71	7,88	8,9	0,5



**Slika 5-16.** Grafički prikaz udjela mangana otopljenog DCB metodom kroz obrađivani dio profila



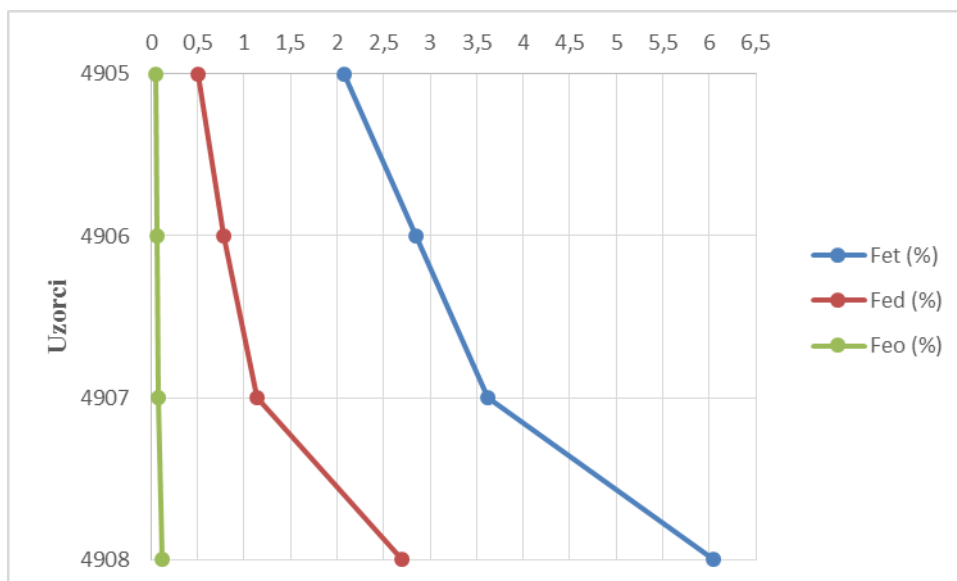
*Slika 5-17. Grafički prikaz udjela mangana otopljenog OKS metodom kroz obrađivani dio profila*

Uočava se da u većini uzoraka prevladavaju loše kristalizirani manganski oksidi i hidroksidi, s time da se ponovno izdvaja uzorak 4908 kao najobilniji Mn oksidima. Zaključeno je da distribucija mangana relativno prati distribuciju željeza.

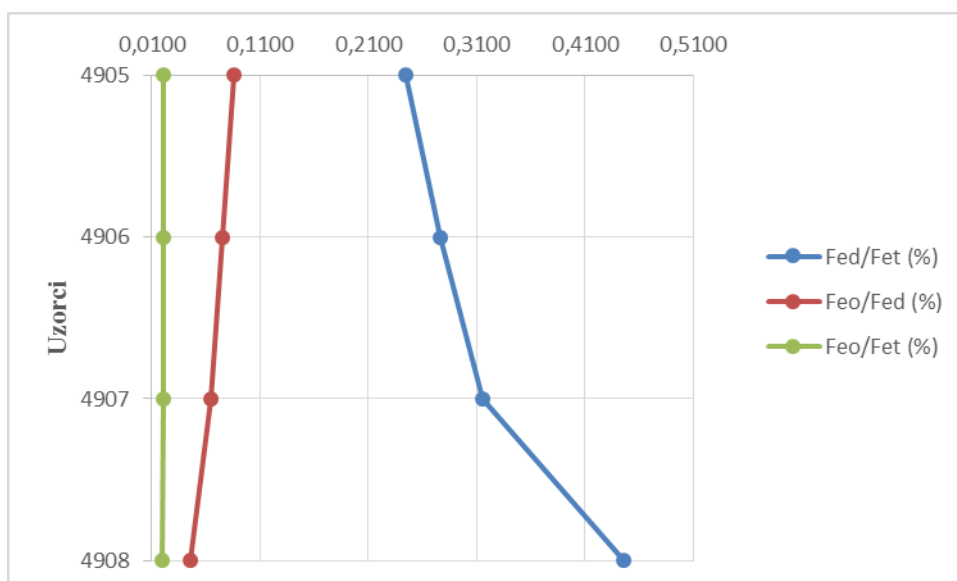
Rezultati udjela i omjera otopljenih željezovih i manganovih oksida i hidroksida, pomoću DCB i OKS metode te ukupnog željeza i mangana, prikazani su u **Tablicama 5-11** i **5-12** te na **Slikama 5-18, 5-19, 5-20** i **5-21**.

**Tablica 5-11.** Rezultati mjerenja ukupnog ( $Fe_t$ ) te DCB ( $Fe_d$ ) i OKS ( $Fe_o$ ) metodom otopljenog željeza i pripadajući omjeri.

Uzorak	$Fe_t$ (tež.%)	$Fe_d$ (tež.%)	$Fe_o$ (tež.%)	$Fe_d / Fe_t$	$Fe_o / Fe_d$	$Fe_o / Fe_t$
4910	2,0800	0,5079	0,0435	0,2442	0,0856	0,0209
4906	2,8400	0,7865	0,0591	0,2769	0,0751	0,0208
4907	3,6200	1,1429	0,0747	0,3157	0,0654	0,0206
4908	6,0400	2,6955	0,1234	0,4463	0,0458	0,0204



**Slika 5-18.** Udjeli ukupnog željeza ( $Fe_t$ ) te željeza otopljenog DCB ( $Fe_d$ ) i OKS ( $Fe_o$ ) metodom (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910)



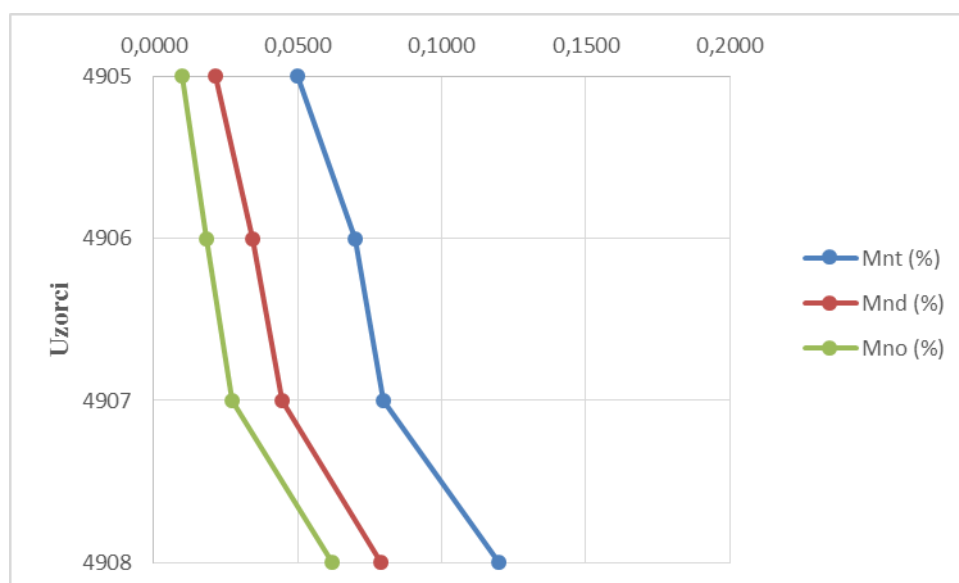
**Slika 5-19.** Omjeri željeza otopljenog DCB ( $Fe_d$ ) i OKS ( $Fe_o$ ) metodom te ukupnog željeza ( $Fe_t$ ) (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910)

Udio željeza generalno raste sa dubinom. Najveći sadržaj željeza se nalazi u najdubljem uzorku 4908 gdje su se akumulirali Fe oksidi isprani iz gornjih horizonata (Slika 5-18). Oksalatom otopljeni Fe oksidi imaju niske ujednačene vrijednosti, dok ukupno željezo i DCB topljeno raste s dubinom i najviše je u 4908 uzorku (Slika 5-19).

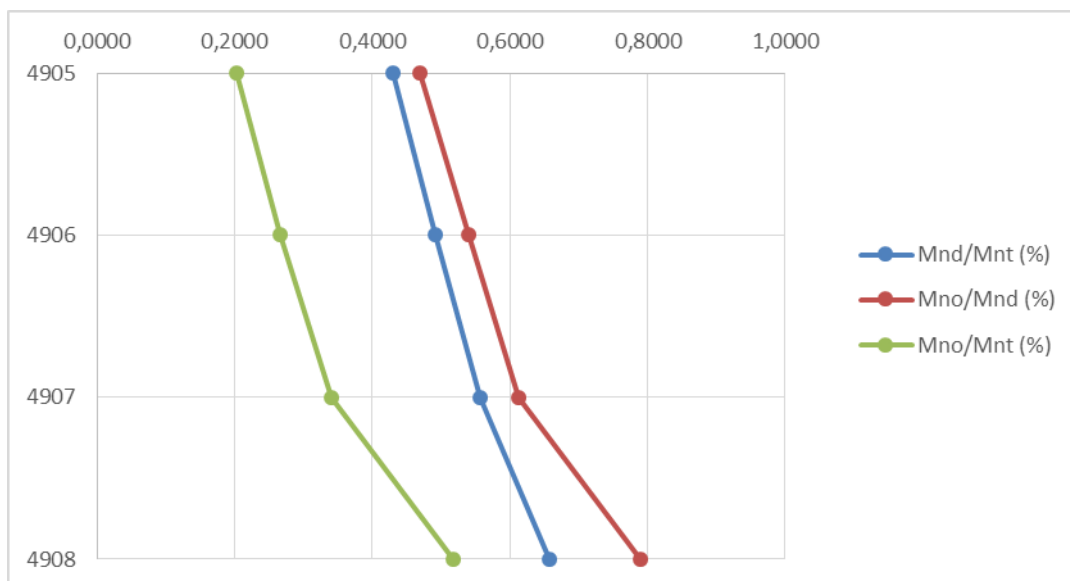
Omjer  $Fe_o/Fe_d$  pada s dubinom što ukazuje na porast dobro kristaliziranih Fe oksida s dubinom. Omjer  $Fe_d/Fe_t$  raste s dubinom te se uspoređuje s omjerom Al/Si i ukazuje na jače trošenje prema dnu profila. Povećava se udio Fe oksida prema Bg horizontu.

**Tablica 5-12.** Rezultati mjerenja ukupnog ( $Mn_t$ ) te DCB ( $Mn_d$ ) i OKS ( $Mn_o$ ) metodom otopljenog mangana i pripadajući omjeri.

Uzorak	$Mn_t$ (tež.%)	$Mn_d$ (tež.%)	$Mn_o$ (tež.%)	$Mn_d / Mn_t$	$Mn_o / Mn_d$	$Mn_o / Mn_t$
4910	0,0500	0,0215	0,0101	0,4300	0,4698	0,2020
4906	0,0700	0,0344	0,0186	0,4914	0,5407	0,2657
4907	0,0800	0,0446	0,0273	0,5575	0,6121	0,3413
4908	0,1200	0,0788	0,0622	0,6567	0,7893	0,5183



**Slika 5-20.** Udjeli ukupnog mangana ( $Mn_t$ ) te mangana otopljenog DCB ( $Mn_d$ ) i OKS ( $Mn_o$ ) metodom (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910)



*Slika 5-21. Omjeri mangana otopljenog DCB ( $Mn_d$ ) i OKS ( $Mn_o$ ) metodom te ukupnog mangana ( $Mn_t$ ) (napomena: 4905 predstavlja uzorak 4910)*

Sadržaj ukupnog, ditionitom topljenog i oksalatom topljenog mangana imaju ujednačenu raspodjelu kroz dubinu sa trendom porasta (**Slika 5-20**). Sukladno tome i njihovi omjeri odražavaju istu sliku. Ponovno se izdvaja uzorak 4908 sa najvećim vrijednostima mangana. Povećanjem dubine dolazi do smanjenja udjela dobro kristaliziranih manganovih oksida i dominiraju loše kristalizirani Mn oksidi.

Uočilo se da se duž cijelog profila Fe oksidi dominantno pojavljuju u formi dobro kristaliziranih minerala. Za razliku od njih, udio slabo kristaliziranih Mn oksida je veći s time da s dubinom njihov udio raste, pa u uzorcima 4907 i 4908 oni predstavljaju glavne Mn oksidne faze (**Slika 5-21**).

#### **5.2.4. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu**

Rezultati rendgenske difrakcije na prahu prikazani su u tri tablice (**Tablica 5-13, 5-14 i 5-15**) te na **Slikama 5-22, 5-23, 5-24, 5-25, 5-26, 5-27 i 5-28**. Uzorci u tablicama su poredani prema dubini. Prva tablica prikazuje analizu globalnih uzoraka, druga analizu neotopljenog ostatka, a treća analizu glinovite frakcije te su prikazane na pripadajućim difrakcijskim slikama. Orijentirani preparati za pojedini uzorak uz navedene tretmane su na zasebnim difrakcijskim slikama.

**Tablica 5-13.** Semikvantitativni mineralni sastav globalnog uzorka (udjeli u mas. %). + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), - mineral nije utvrđen u uzorku, ? – mineralna faza nije pouzdano utvrđena, S – mineral iz niza spinela, T – tinjčasti minerali, MM – miješanoslojni minerali, AC – amorfna komponenta.

UZORAK	KALCIT	DOLOMIT	KVARC	PLAGIOKLAS	K FELSDSPAT	GOETHIT	HEMATIT	AMFIBOL	S	T	KAOLINIT	14Å	KLORIT	MM	AC
4910	29	27	16	6	?	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+
4906	22	22	18	4	1	+/?	-	?	+/?	+	+	+	+	+	+
4907	16	19	18	4	1	+	+	+	?	+/?	+	++	+	+	+
4908	5	3	24	8	1	+	+	?/-	?	++	+	?	+	+++	+

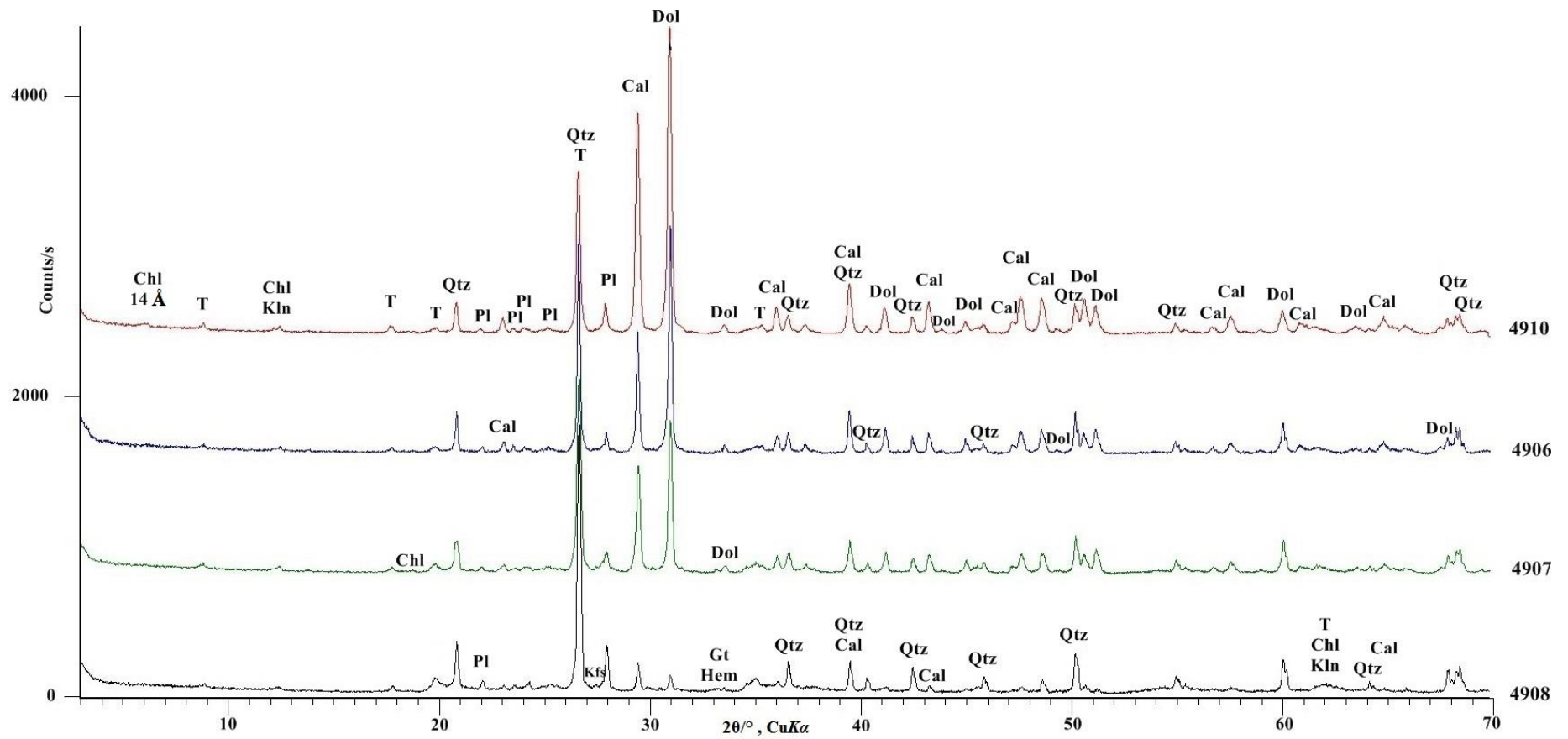
**Tablica 5-14.** Semikvantitativni mineralni sastav netopivog ostatka nakon otapanja karbonata (udjeli u mas. %). + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), - mineral nije utvrđen u uzorku, ? – mineralna faza nije pouzdano utvrđena, S – mineral iz niza spinela, T – tinčasti minerali, MM – miješanoslojni minerali, AC – amorfna komponenta.

UZORAK	Udio N.O.	KVARC	PLAGIOKLAS	K FELSDSPAT	GOETHIT	HEMATIT	AMFIBOL	S	T	KAOLINIT	14Å	KLORIT	MM	AC
4910 N.O.	43	37	14	?	+	-	-	-	+	+	+/>+++	+/>+++	+/>+++	+
4906 N.O.	56	32	7	+	?	-	?	?	+/>+++	+	+/>+++	+/>+++	+	+
4907 N.O.	65	28	6	+	+	+	+	?	+	+	+++/>++++	+	+/>+++	+
4908 N.O.	91	26	9	+	+	+	?	?	+	+	+/>?	+	+++	+

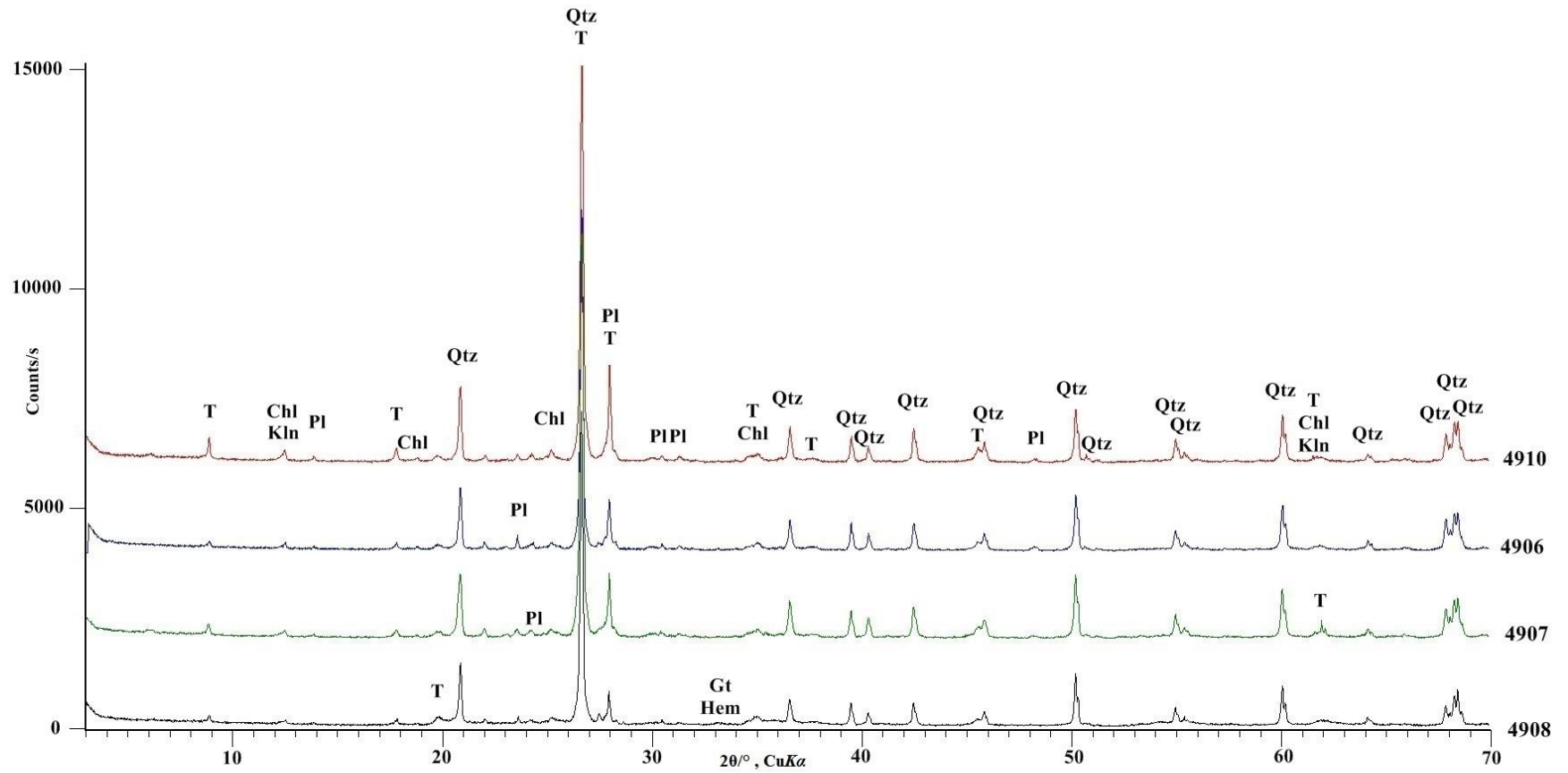


**Tablica 5-15.** Semikvantitativni mineralni sastav glinovite frakcije (udjeli u mas. %). + označava relativni udio minerala u uzorcima (+ je mali udio, ++ je znatan udio, a +++ je dominantan udio), - mineral nije utvrđen u uzorku, ? – mineralna faza nije pouzdano utvrđena, S – mineral iz niza spinela, Ill – illitični materijal, MM – miješanoslojni minerali, NIM – nepravilno interstratificirani minerali, AC – amorfna komponenta.

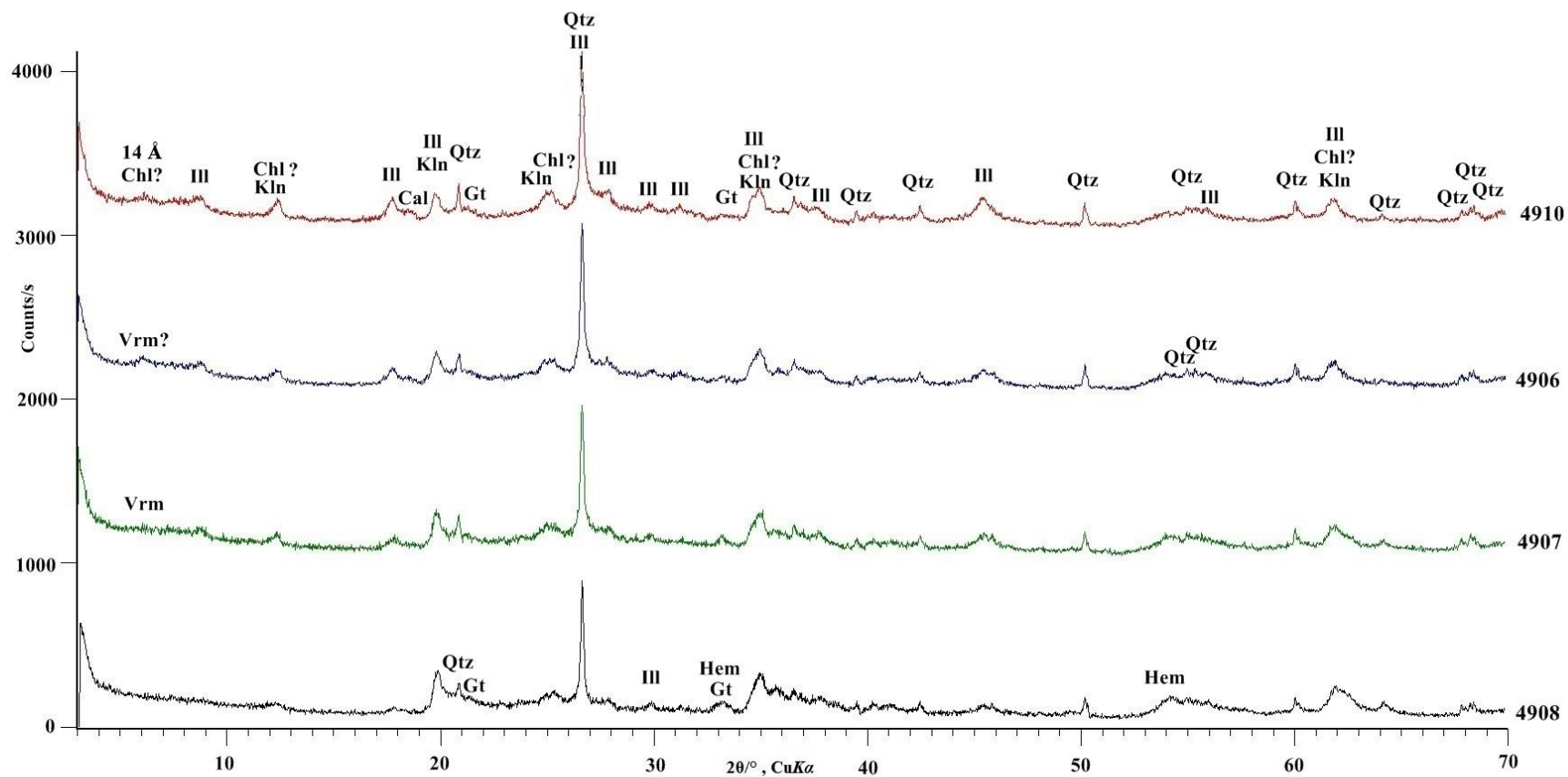
UZORAK	Udio glinovite frakcije	KVARC	PLAGIOKLAS	K FELDSPAT	GOETHIT	HEMATIT	AMFIBOL	S	Ill	KAOLINIT	14Å	KLORIT	MM	AC
4910 NO glinovita frakcija	5	5	-	-	+	-	-	-	+++	+	+++	?/+	++ (NIM)	+
4906 NO glinovita frakcija	12	4	?	?	+	?/-	?	-	++/+++	+/>++	++/+++	-	++/+++	+
4907 NO glinovita frakcija	19	4	?	?	+	+	-	-	++/+++	+/>++	++/+++	?	++/+++	+
4908 NO glinovita frakcija	42	5	?	?	+	+	-	?	+	+/>++	?/-	?/-	+++ (NIM)	+



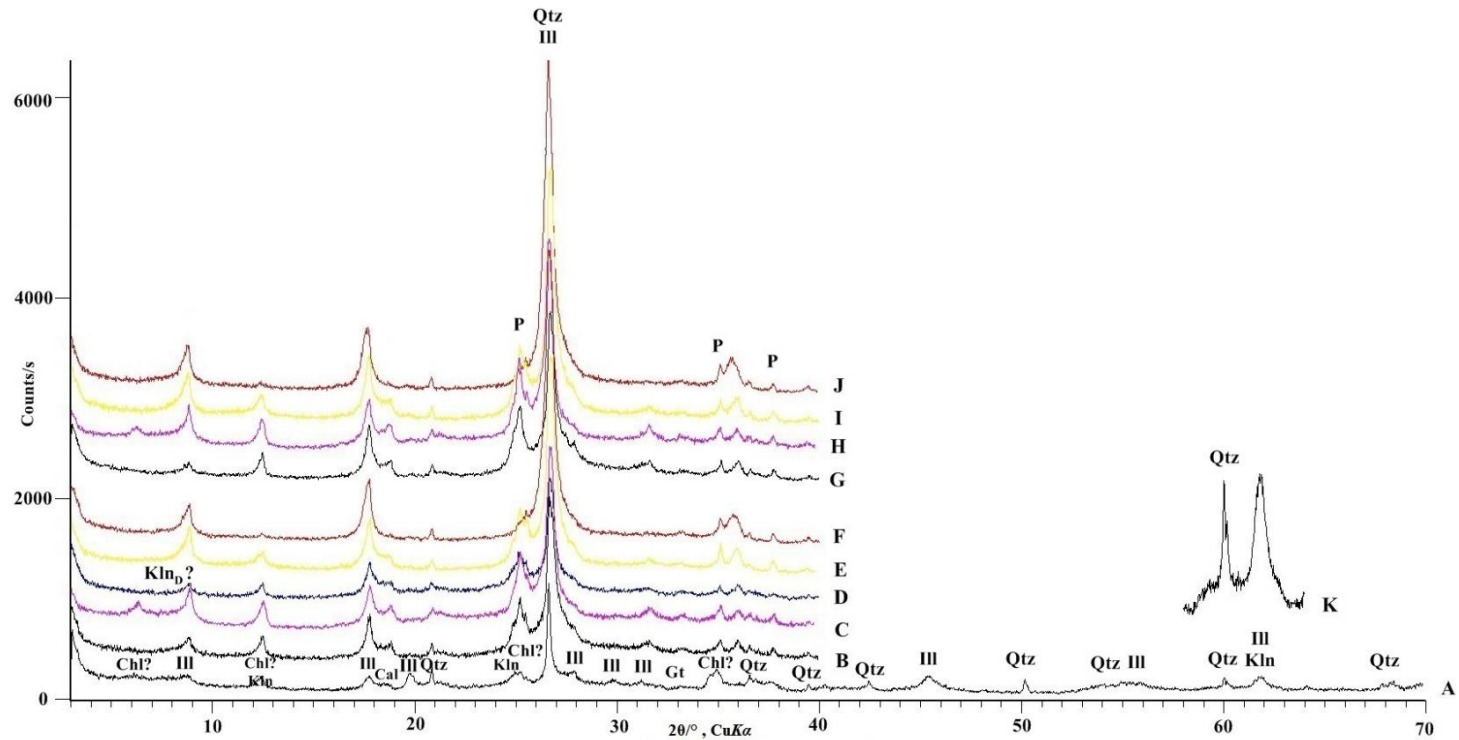
*Slika 5-22. Difrakcijske slike globalnih uzoraka 4910, 4906, 4907 i 4908. Tumač kratica: Qtz – kvarc, Pl – plagioklas, Kfs – K feldspat, T – tinjčasti minerali, Chl – klorit, Dol – dolomit, Cal – kalcit, Kln – kaolinit, 14 Å – filosilikati sa  $d_{001}$  na 14 Å, Gt – getit, Hem – hematit.*



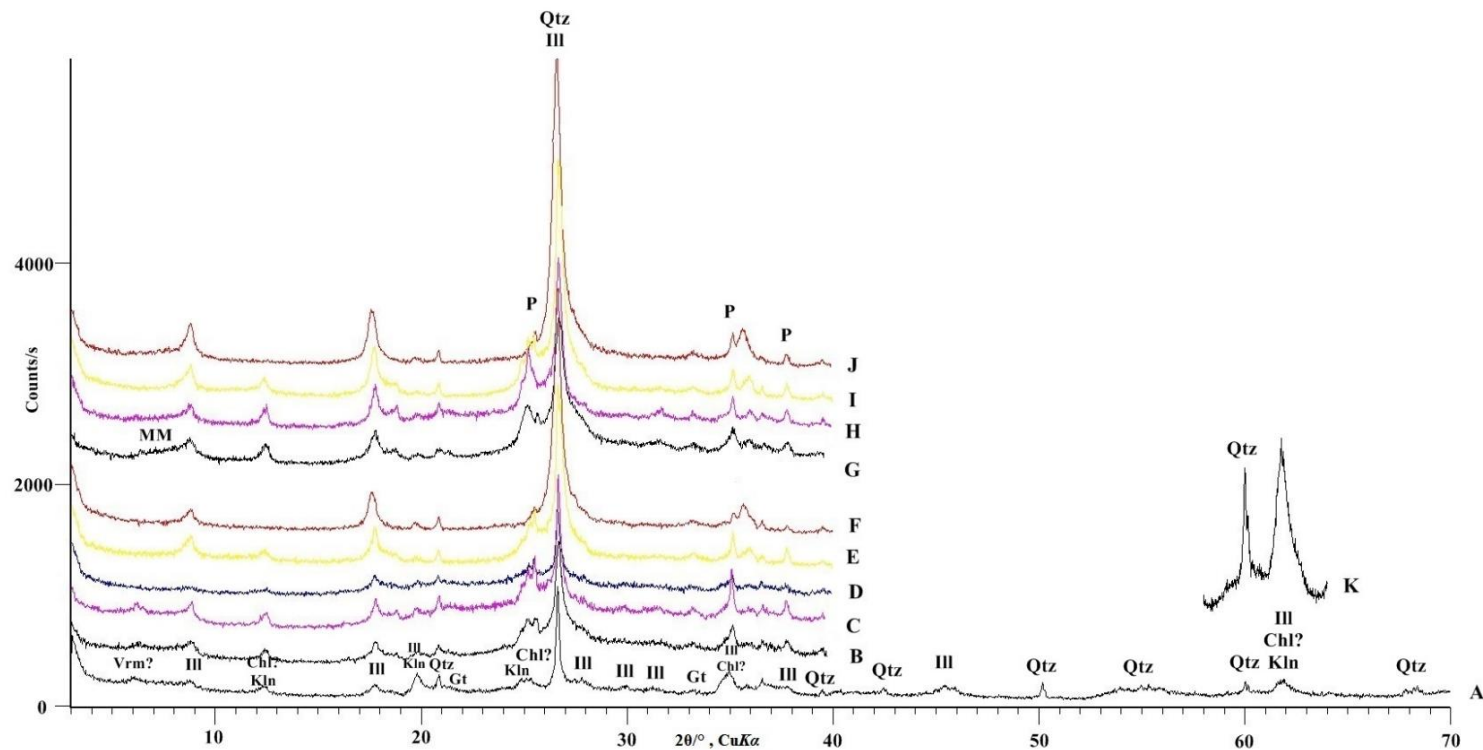
Slika 5-23. Difrakcijske slike neotopljenih ostataka (nakon otapanja karbonata) uzoraka 4910, 4906, 4907 i 4908. Tumač kratice: Qtz – kvarc, Pl – plagioklas, T – tinčasti minerali, Chl – klorit, Kln – kaolinit, Gt – getit, Hem – hematit.



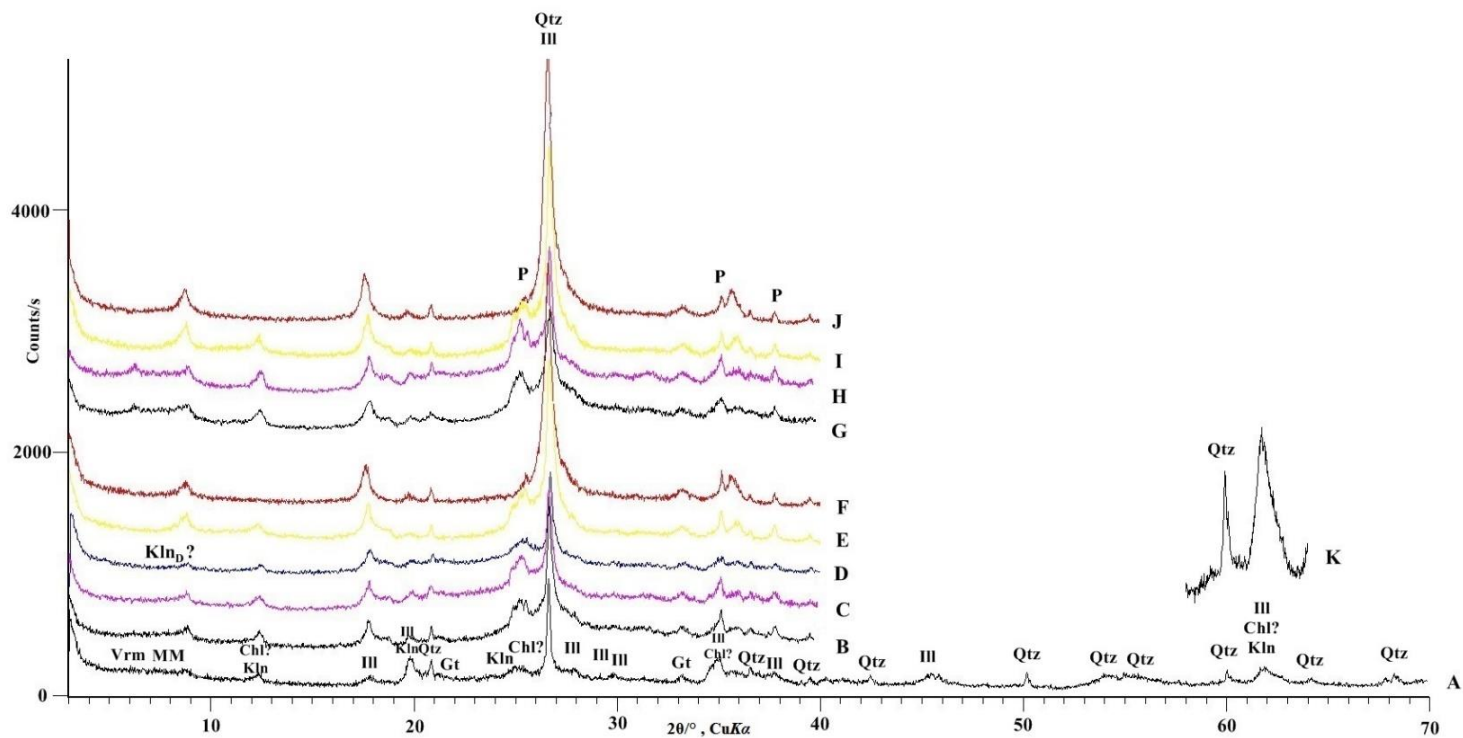
Slika 5-24. Difrakcijske slike glinovitih frakcija (nakon otapanja karbonata) uzoraka 4910, 4906, 4907 i 4908. Tumač kratica: Qtz – kvarc, Chl – klorit, Ill – illit, 14 Å – filossilikati sa  $d_{001}$  na 14 Å, Hem – hematit, Gt – getit, Kln – kaolinit, Mgt – magnetit, Vrm – vermikulit.



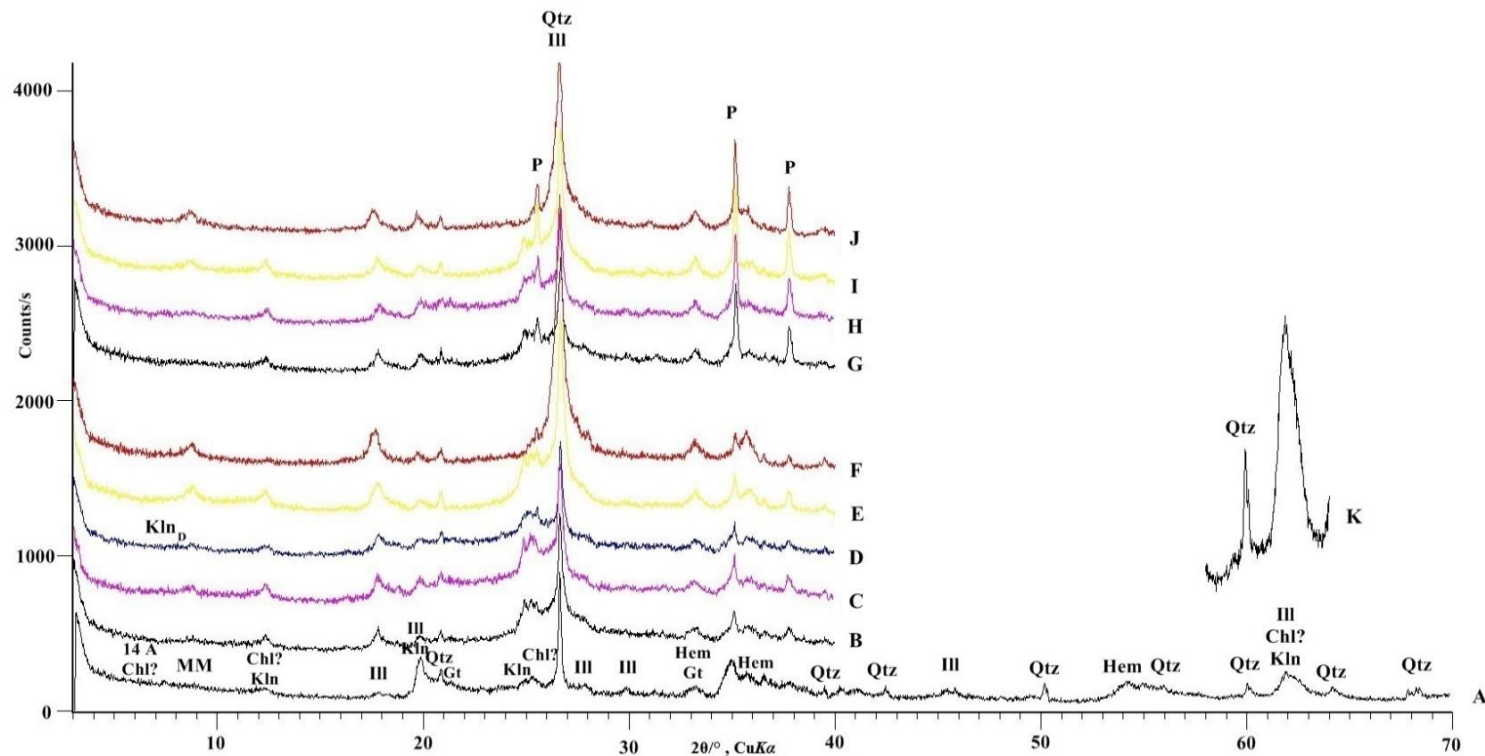
**Slika 5-25.** Difrakcijske slike glinovite frakcije (nakon otapanja karbonata) uzorka 4910: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s  $K^+$ , C - uzorak tretiran s  $K^+$  saturiran s etilen-glikolom, D - uzorak tretiran s  $K^+$  saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s  $K^+$  žaren na  $350^\circ C$ , F - uzorak tretiran s  $K^+$  žaren na  $550^\circ C$ , G – uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$ , H - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  žaren na  $350^\circ C$ , J - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  žaren na  $550^\circ C$ ; K – difrakcijska linija 060; uzorak A je neorijentiran, a uzorci B – J su orijentirani. Tumač kratica: Kln – kaolinit, Chl – klorit, Gt – getit, Hem – hematit, Ill – illit, Qtz – kvarc, Kln<sub>D</sub> – dobro kristalizirani kaolinit, P – difrakcijske linije pločice na kojoj je taložen uzorak.



**Slika 5-26.** Difrakcijske slike glinovite frakcije (nakon otapanja karbonata) uzorka 4906: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s  $K^+$ , C - uzorak tretiran s  $K^+$  saturiran s etilen-glikolom, D - uzorak tretiran s  $K^+$  saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s  $K^+$  žaren na  $350^\circ C$ , F - uzorak tretiran s  $K^+$  žaren na  $550^\circ C$ , G – uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$ , H - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  žaren na  $350^\circ C$ , J - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  žaren na  $550^\circ C$ ; K – difrakcijska linija 060; uzorak A je neorijetiran, a uzorci B – J su orijetirani. Tumač kratica: Kln – kaolinit, Chl – klorit, Gt – getit, Hem – hematit, Ill – illit, Qtz – kvarc, MM – mješanoslojni minerali, Kln<sub>D</sub> – dobro kristalizirani kaolinit, P – difrakcijske linije pločice na kojoj je taložen uzorak.



**Slika 5-27.** Difrakcijske slike glinovite frakcije (nakon otapanja karbonata) uzorka 4907: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s  $K^+$ , C - uzorak tretiran s  $K^+$  saturiran s etilen-glikolom, D - uzorak tretiran s  $K^+$  saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s  $K^+$  žaren na  $350^\circ\text{C}$ , F - uzorak tretiran s  $K^+$  žaren na  $550^\circ\text{C}$ , G – uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$ , H - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  žaren na  $350^\circ\text{C}$ , J - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  žaren na  $550^\circ\text{C}$ ; K – difrakcijska linija 060; uzorak A je neorijentiran, a uzorci B – J su orijentirani. Tumač kratica: Kln – kaolinit, Chl – klorit, Gt – getit, Hem – hematit, Ill – illit, Qtz – kvarc, MM – mješanoslojni minerali, Kln<sub>D</sub> – dobro kristalizirani kaolinit, P – difrakcijske linije pločice na kojoj je taložen uzorak



**Slika 5-28.** Difrakcijske slike glinovite frakcije (nakon otapanja karbonata) uzorka 4908: A – netretirani uzorak, B – uzorak tretiran s  $K^+$ , C - uzorak tretiran s  $K^+$  saturiran s etilen-glikolom, D - uzorak tretiran s  $K^+$  saturiran s dimetilsulfoksidom, E - uzorak tretiran s  $K^+$  žaren na 350°C, F - uzorak tretiran s  $K^+$  žaren na 550°C, G – uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$ , H - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  saturiran s etilen-glikolom, I - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  žaren na 350°C, J - uzorak tretiran s  $Mg^{2+}$  žaren na 550°C; K – difrakcijska linija 060; uzorak A je neorijentiran, a uzorci B – J su orijentirani. Tumač kratica: Kln – kaolinit, Chl – klorit, Gt – getit, Hem – hematit, Ill – illit, Qtz – kvarc, MM – mješanoslojni minerali, Kln<sub>D</sub> – dobro kristalizirani kaolinit, P – difrakcijske linije pločice na kojoj je taložen uzorak



Svi analizirani uzorci sadrže kvarc, dolomit, plagioklas, tinjčaste minerale, kaolinit, klorit, getit, 14 Å minerale (vermikulite i/ili smektite), miješanoslojne minerale od kojih su većina nepravilno interstratificirani i amorfnu tvar (**Tablice 5-13, 5-14 i 5-15**) (**Slika 5-22**). Dominantne mineralne faze u frakciji čestica glina svih uzoraka su tinjčasti minerali, kaoliniti, 14 Å te miješanoslojni minerali, a klorit je prisutan u malom udjelu (**Tablica 5-15**) (**Slika 5-24**). Očigledno je da su ti miješanoslojni minerali nastali trošenjem tijekom pedogeneze iz matičnog supstrata (iz klorita i tinjčastih minerala) pa pod njih smatramo illit-smektite, klorit-vermikulite te druge miješanoslojne minerale, pravilno i nepravilno interstratificirane. Vermikuliti nakon tretmana s etilen-glikolom bubre, no u obrađivanim uzorcima je pomak difrakcijske linije  $d_{001}$  bio manji što ovisno o pomaku može upućivati na vermikulite ili pravilno interstratificirane klorit-vermikulite. Nije isključena mogućnost prisustva i nepravilno interstratificiranih klorit-vermikulita. Razlikujemo dobro i loše kristalizirane kaolinite. Valja izdvojiti da je dio kaolinita u uzorku 4910 ekspandirao tijekom tretmana s DMSO što ukazuje na njegov visok stupanj kristaliniteta (DURN, 1996; JACKSON i ABDEL-KADER, 1978). Međutim, iz difrakcijske slike je razvidno da dominira loše kristaliziran kaolinit (**Slika 5-25**). Uzorci 4906, 4907 i 4908 imaju makroskopski vidljive varijacije crvenkaste boje (od narančaste do crvene boje) što je služilo za orijentaciju prilikom određivanja udjela hematita i getita analizom rendgenske difrakcije na prahu. Klorit je prepoznat u globalnim uzorcima te u neotopljenom ostatku, dok u glinovitoj frakciji nije pronađen. To sugerira krupnije dimenzije listića klorita, veće od 2  $\mu\text{m}$ .

U glinovitoj frakciji uzorka 4910 potvrđeno je prisustvo klorit-vermikulita žarenjem na 650°C te prisustvo drugog miješanoslojnog minerala koje je najvjerojatnije nepravilno interstratificiran. No, to se jasnije uočava na snimci netretirane glinovite frakcije. Također se u istom uzorku kaolinit pronašao tek nakon otapanja glinovite frakcije u HCl 1:1 24h, dok se u istovjetnom otapanju neotopljenog ostatka nije uočio. Manji dio kaolinita se na temelju DMSO snimka smatra dobro iskristaliziranim uz većinom loše kristalizirani kaolinit (**Slika 5-25**). Ovaj uzorak sadrži najviše karbonata (57 mas. %), a udjeli kalcita i dolomita su podjednaki.

Uzorak 4906 nema klorita u glinovitoj frakciji koji je teško dokaziv u uzorcima jer se ne vidi na žarenim preparatima. Na vermikulit ukazuje činjenica da je nestao na snimkama kalijem tretiranih pločica (pomaknuo se na 10 Å), dok je kod magnezij tretiranih pločica njegov pik ostao na  $\approx 14$  Å. Uzorak također obiluje s neidentificiranim

miješanoslojnim mineralima te s loše iskristaliziranim kaolinitom (**Slika 5-26**). Postoje indicije u glinovitoj frakciji 4906 za pravilno interstratificirani klorit-vermikulit zbog karakteristične linije na žarenom preparatu.

Kod uzorka 4907 na temelju tretmana neotopivog ostatka s etilen-glikolom i glicerinom, dio 14 Å filosilikata bi mogao biti vermikulit, dok snimci žarenih preparata ukazuju i na klorit-vermikulit. Po snimkama tretmana s kalijem vidimo kako ima vermikulita (**Slika 5-27**). Klorit kao i kod prethodnih uzoraka, nije žarenjem dokazan u glinovitoj frakciji. No zbog prisustva na difrakcijskoj slici globalnog uzorka, neotopljenog ostatka (**Slika 5-23**) i netretirane glinovite frakcije pretpostavlja se izvjestan udio. Kaolinit je zastupljen, a u manjem obimu ima i dobro kristaliziranog.

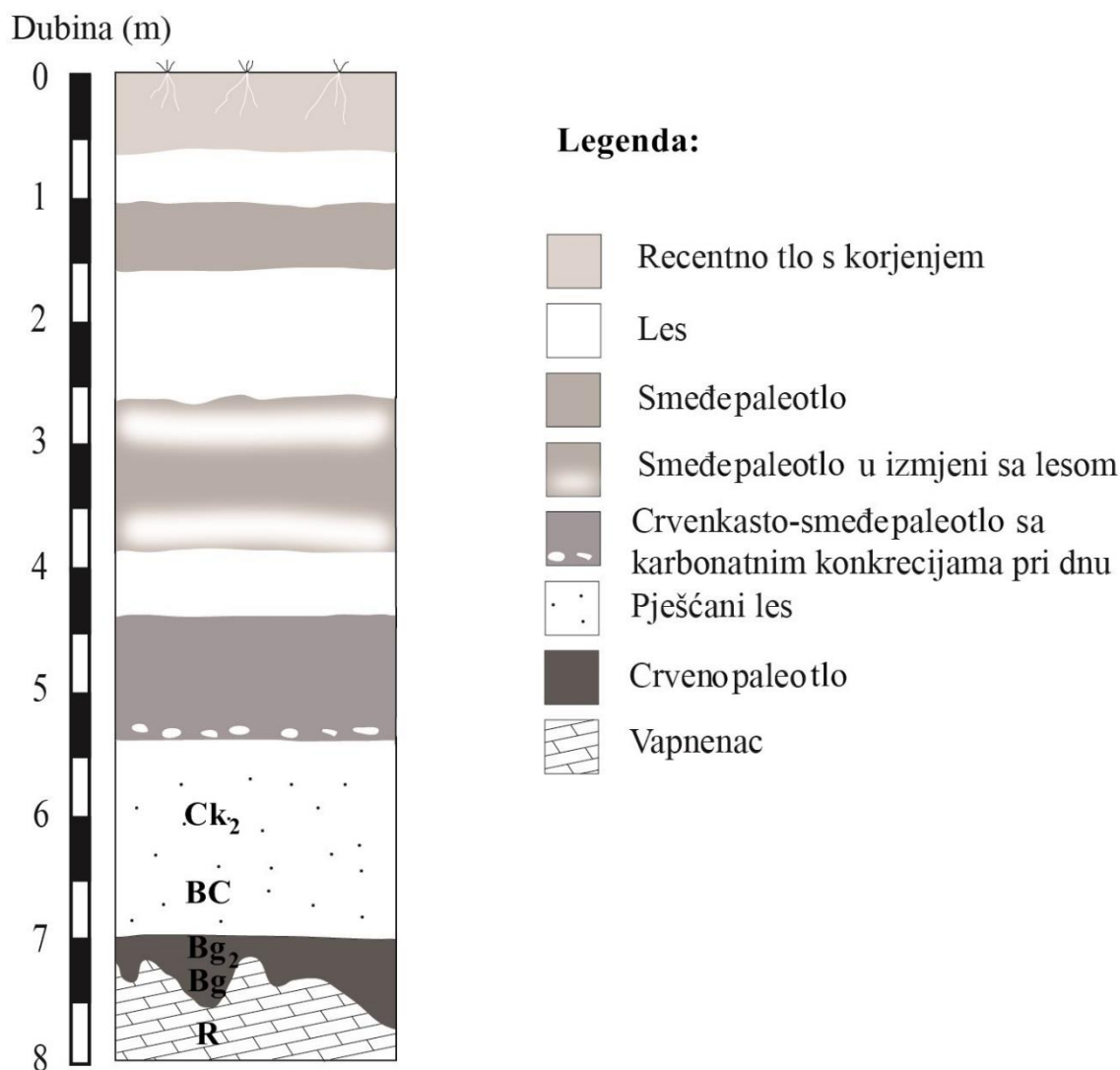
Uzorak 4908 koji ima najviše glinovite frakcije (čak 42 mas.%) sadrži uglavnom nepravilno interstratificirane minerale koji su uočeni žarenjem preparata na 650°C gdje su na snimku zapaženi u difuznim linijama između 14 Å i 10 Å što bi moglo odgovarati nepravilno interstratificiranom klorit-vermikulitu. Ima indicija i za illit-smektit koji je vjerojatno nepravilno interstratificiran. Uzorak sadrži dobro i loše kristaliziran kaolinit (**Slika 5-28**). Pikovi kaolinita su jačeg inteziteta na snimku glinovite frakcije nakon otapanja u HCl 1:1 što ukazuje na njegov većinski udio, u slučaju eventualne prisutnosti klorita. Ali se ni u ovom uzorku u glinovitoj frakciji ne vidi klorit. Također se sa slike uzorka tretiranog s DMSO mogu pouzdano odrediti udjeli dobro i loše kristaliziranog kaolinita kojeg ima više no prethodnog. Nazire se i manja količina illitičnog materijala. Uzorak 4908 sadrži najmanje karbonata, svega 9% što većinom pripada kalcitu.

### 5.2.5. Rezultati fizikalno-kemijske analize tla

Na Zavodu za pedologiju Agronomskog fakulteta u Zagrebu su određena kemijska i fizička svojstva uzoraka te granulometrija. Rezultati su prikazani u **Tablicama 5-16, 5-17 i 5-18**. Paleotlo je klasificirano kao praškasta ilovača, dok je zadnji horizont izdvojen kao praškasta glina. Na **Slici 5-29** prikazan je pedosedimentni kompleks sa dodijeljenim horizontima.

**Tablica 5-16.** Granulometrijska analiza donjeg dijela pedološkog profila Savudrija. Tumač kratica: PrG - praškasta glina, Prl - praškasta ilovača

Profil	Dubina cm	% -ni sadržaj čestica promjera mm					Teksturna oznaka
		Krupni pijesak	Sitni pijesak	Krupni prah	Sitni prah	Glina	
		2,0-0,2	0,2- 0,063	0,063- 0,02	0,02- 0,002	<0,002	
Savudrija	590-680	15,8	13,4	53,1	12,7	5,0	Prl
	680-720	10,5	10,8	48,0	18,7	12,0	Prl
	720-730	11,4	7,4	43,1	19,2	18,9	Prl
	730-750	5,8	6,7	27,5	17,5	42,5	PrG



Slika 5-29. Geološki stup pedosedimentološkog kompleksa Savudrije sa horizontima

Tablica 5-17. Fizikalna svojstva analiziranog donjeg dijela pedološkog profila Savudrija.

Tumač kratica: Mv - momentalna vlaga, Kv - retencijski kapacitet za vodu,  $\phi_v$  - volumna gustoća,  $\phi_{\xi}$  - gustoća čvrstih čestica, P - poroznost, Kz - kapacitet za zrak

Profil	Dubina	Mv	Kv	Ocjena	$\phi_v$	$\phi_{\xi}$	P	Ocjena	Kz	Ocjena
	cm	% vol	% vol		$g/cm^3$	$g/cm^3$	% vol		% vol	
Savudrija	590-680	19,1	40,0	osrednji	1,25	2,75	54,3	porozno	14,3	veliki
	680-720	31,9	38,0	osrednji	1,45	2,70	46,3	porozno	8,3	osrednji
	720-730	28,4	34,3	mali	1,39	2,66	47,8	porozno	13,5	veliki
	730-750	31,9	37,8	osrednji	1,32	2,59	48,9	porozno	11,0	osrednji

Fizikalna svojstva paleotla (**Tablica 5-17**) se odnose na nekoliko parametara (momentalnu vlagu, retencijski kapacitet za vodu, volumnu gustoću, gustoću čvrstih čestica, poroznost, kapacitet za zrak). Momentalna vlaga i retencijski kapacitet tla za vodu je za ovo paleotlo osrednji gdje se izdvaja horizont Bg<sub>2</sub> (720 – 730 cm) sa malim vrijednostima. Paleotla su ocijenjena kao porozna na temelju vrijednosti volumne gustoće, gustoće čvrstih čestica i poroznosti. Kapacitet za zrak je naizmječno velik i osrednji sa horizontima Ck<sub>2</sub> (590 – 680 cm) i Bg<sub>2</sub> (720 – 730 cm) koji se odlikuju velikim, a horizonti BC (680 – 720 cm) i Bg (730 – 750 cm) osrednjim kapacitetom (**Slika 5-29**).

**Tablica 5-18.** Kemijska svojstva analiziranog donjeg dijela pedološkog profila Savudrija.

Oznaka uzorka	Dubina cm	pH		Ocjena	CaCO <sub>3</sub> %	Ocjena	Humus %	Ocjena	Ukupni C %	Organski C %
		H <sub>2</sub> O	KCl							
Savudrija	590-680	8,67	8,05	alkalična	33,4	jako karbonatno	3,31	dosta humozno	2,96	0,35
	680-720	8,64	7,82	alkalična	23,9	srednje karbonatno	3,18	dosta humozno	2,35	0,83
	720-730	8,55	7,67	alkalična	18,1	srednje karbonatno	3,47	dosta humozno	2,02	1,45
	730-750	8,45	7,48	alkalična	5,3	slabo karbonatno	3,31	dosta humozno	2,84	0,48

Kemijska svojstva paleotla (**Tablica 5-18**) se odnose na slijedeće parametre: pH, udio CaCO<sub>3</sub>, udio humusa, te postotak ukupnog i organskog ugljika. Paleotla su alkalična sa trendom smanjenja pH prema dnu profila. Gornji horizont paleotla Ck<sub>2</sub> (590 – 680 cm) je jako karbonatan dok se s dubinom smanjuje udio karbonata, pa imamo srednje karbonatne horizonte i slabo karbonatni najdonji horizont profila Bg (730 – 750 cm). Horizonti su ocjenjeni kao dosta humozni sa udjelom humusa od 3,18 do 3,47 % s time da najveći udio humusa ima horizont Bg<sub>2</sub> (720 – 730 cm). Udio ukupnog ugljika se generalno smanjuje prema dnu, s time da se izdvaja nagli skok vrijednosti (2,84 %) na najdubljem horizontu Bg (730 – 750 cm). Udio organskog ugljika je varijabilnijeg sadržaja te je povezan sa prisustvom organske tvari. Izdvaja se horizont Bg<sub>2</sub> (720 – 730 cm) sa najvećom vrijednosti od 1,45 % što sugerira najveći udio organske tvari te odgovara vrijednostima sadržaja humusa.

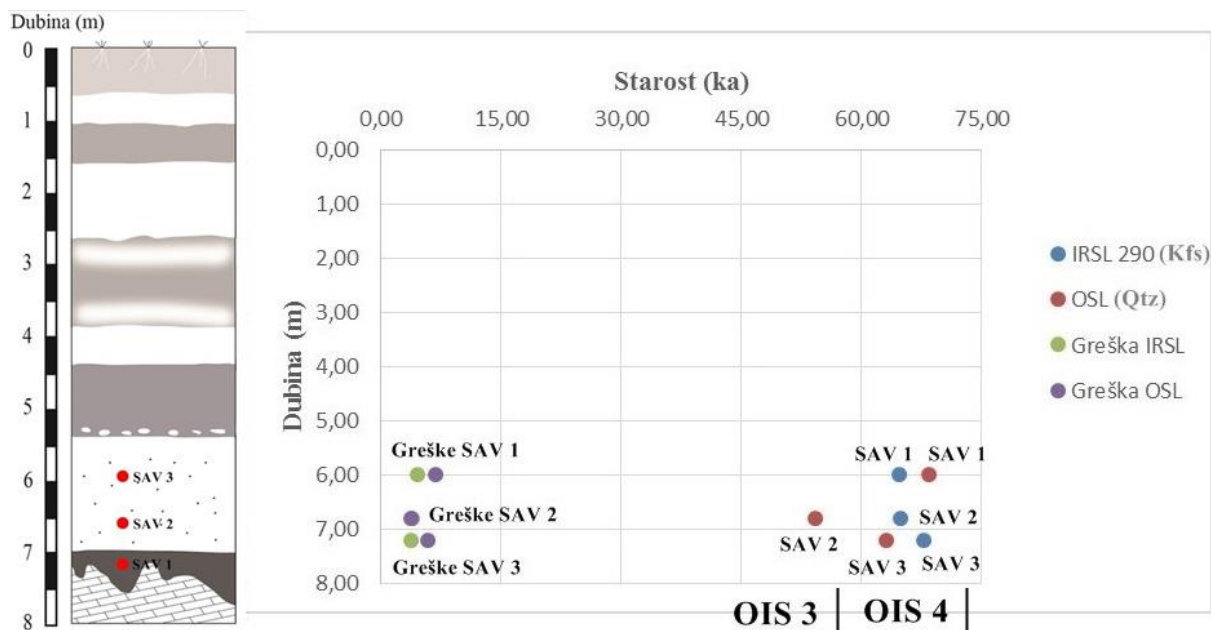
### 5.2.6. Rezultati određivanja starosti istraživanih naslaga

Istraživane naslage datirane su metodom optički stimulirane luminiscencije (ZHANG et al., u pripremi) koja pripada najčešće korištenim metodama za datiranje naslaga kvartarne starosti. Metoda se uspješno koristi za datiranje eolskih naslaga (posebice prapora ili lesa) zadnjeg glacijala (WACHA et al., 2011).

Tri uzorka izdvojena za datiranje metodom optički stimulirane luminiscencije u sklopu ZHANG et al. (u pripremi), odgovaraju dijelu profila koji je obrađivan u ovome radu, a to su od najdubljeg ka najplićem SAV1, SAV2 i SAV3 koji odgovaraju dubinama od 7,20 m do 6,0 m. Raspored uzoraka po dubini i pripadajuće starosti su vidljive na **Slici 5-30** te su dobiveni rezultati starosti korelirani sa stadijima kisikovog izotopa (eng. Oxygen Isotope Stage, OIS) prema postojećoj podjeli stratigrafije kvartara (LISIECKI i RAYMO, 2005). Uzorci se koreliraju sa OIS 4 što odgovara Würmskom glacijalu starije klasifikacije kvartara, odnosno periodu od prije 57 – 71 ka godina.

Dobivene starosti od feldspata (pomoću IRSL 290) i kvarca (pomoću OSL) su vrlo slične i daju se međusobno korelirati unutar greške za korištene metode (**Slika 5-30**). No problematika dobivenih starosti još nije razriješena. Nije isključeno da najdonji uzorak (SAV 1) daje mlađe rezultate (eng. underestimated age) no što su ustvari uslijed niza razloga poput bioturbacije, pedogeneze, miješanja materijala, itd. Tlo je agregat nastao trošenjem izvornog materijala, odnosno lesa. Stoga mjerenjem tla zapravo mjerimo sekundarne procese koji su mlađi od izvornog lesa.

Rezultati prikazani u ZHANG et al. (u pripremi) se vrlo dobro mogu korelirati sa podacima sa Suska tijekom posljednjeg glacijala (WACHA et al., 2011). Istraživanja su još u tijeku, no to svakako potvrđuje sinkronost izvorišta materijala tijekom posljednjeg glacijala.



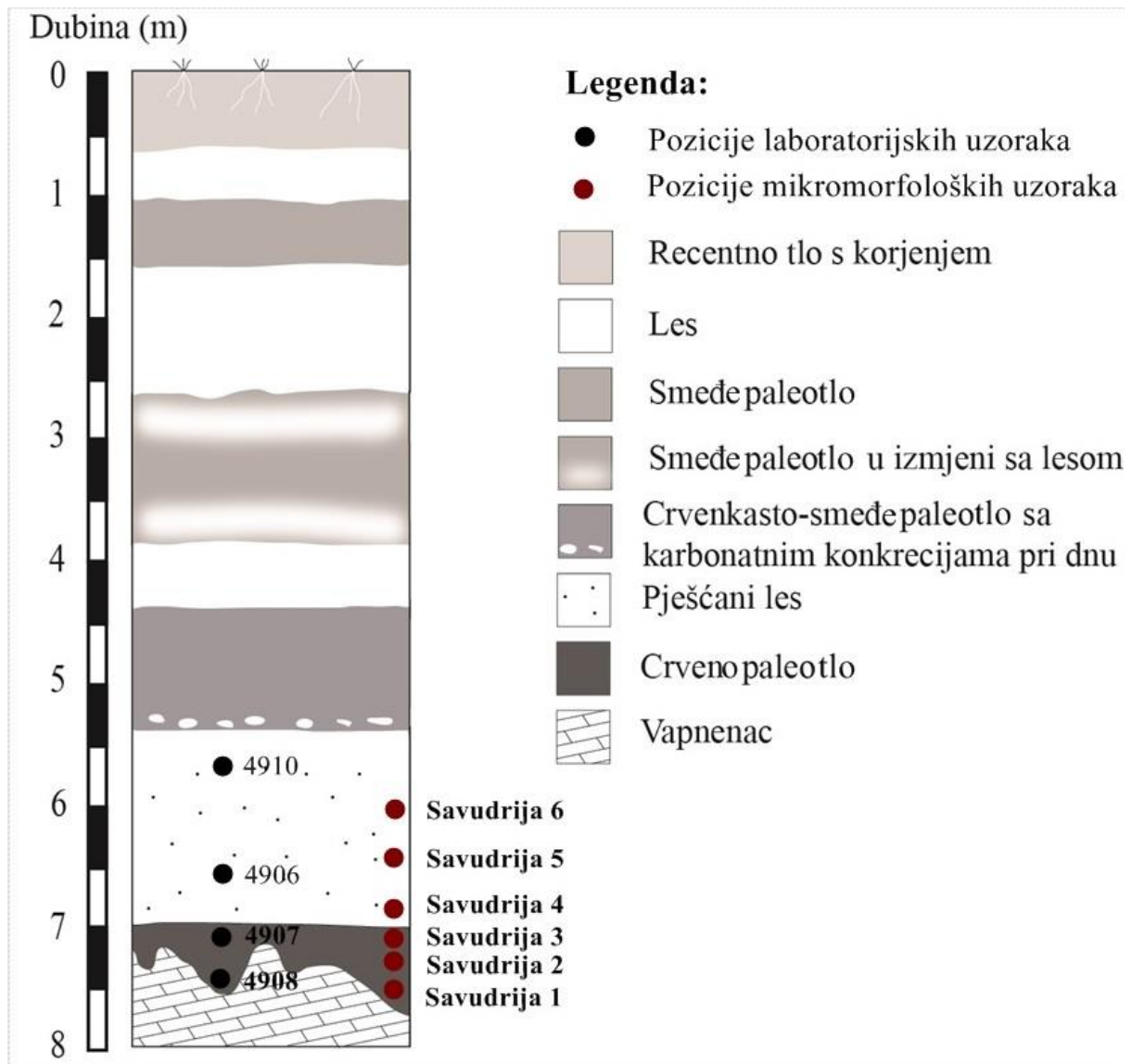
*Slika 5-30. Rezultati datiranja OSL i IRSL 290°C na mineralima kvarca i feldspata na istraživanim uzorcima iz Savudrije (prema ZHANG et al., u pripremi) (LISIECKI i RAYMO, 2005)*

### 5.3. Rezultati mikropedološke analize

Ukupno šest mikromorfoloških preparata (**Tablica 5-19**) detaljno je analizirano na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine RGN fakulteta u Zagrebu. Pri opisu građe koristila se terminologija prema STOOPS (2003) i DURN (1996). Mikromorfološka analiza provedena je pomoću polarizacijskog mikroskopa. Mikrofotografije snimane su na Hrvatskom geološkom institutu te Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine RGNF-a. Preparati ne odgovaraju u potpunosti obrađivanim laboratorijskim uzorcima, ali su reprezentativni za pojedini horizont (**Slika 5-31**).

**Tablica 5-19.** Popis mikromorfoloških preparata, dubine uzorkovanja te korespondirajući laboratorijski brojevi uzoraka

Mikromorfološki preparati	Laboratorijski uzorci	Dubina [cm]
Savudrija 1	4908	748 - 756
Savudrija 2	4908	735 - 742
Savudrija 3	4907	720 - 728
Savudrija 4	4906	692 - 700
Savudrija 5	4910	650 - 658
Savudrija 6	4910	600 - 608



*Slika 5-31. Geološki stup pedosedimentnog kompleksa Savudrije sa rasporedom uzoraka analiziranih u ovome radu i pripadajućom litologijom*

Makroskopskom analizom preparata, uočene su brojne šupljine i kanali nastali bioturbacijom, konkrecije i nodule ujednačene raspodjele kroz uzorke te promjene boje



koje indiciraju prisustvo Fe oksida. Na **Slici 5-32** uviđa se jasna distinkcija između gornjih uzoraka i crvenijih, donjih. Preparati Savudrija 5, 6 i 7 odlikuju se žućkastom bojom i manjim brojem šupljina, struktura je kompaktnija, a opisali bi ih kao les.



*Slika 5-32. Mikromorfološki preparati Savudrije obrađivanog dijela pedosedimentnog kompleksa*

Ističe se velik broj Fe oksida u vidu nodula, zrna i štapića mikroskopskih dimenzija. Savudrija 5 i 6 sadrže velike klaste tamnije boje koji označavaju krotovine i pripadaju drugom, dubljem horizontu, a indiciraju veliku eroziju tijekom deponiranja lesa za vrijeme koje su pedoklasti paleotla dospjeli u više horizonte. U Savudrija 4 preparatu zapažaju se pri dnu sitni klasti donjeg horizonta koji se jasno izdvajaju svojom karakterističnom crvenom bojom. Preparat Savudrija 3 predstavlja prijelazni oblik između svjetlijih gornjih i crvenijih donjih uzoraka te je doživio najjaču pedoturbaciju. Savudrija 2 je izrazito šupljikav preparat sa najvećim prazninama i kanalima od svih šest analiziranih preparata, no pretpostavlja se da je došlo do pogreške pri izradi preparata te su antropogenog podrijetla. Savudrija 1 je najdublji preparat i uočavamo svjetlije i crvenije zone unutar samog izbruska što indicira pedoturbaciju, a samo paleotlo bi opisali kao ocrvenjeni les. Pukotine i šupljine se orijentirano šire prema dnu preparata. Svaki preparat ima dimenzije 75 x 55 x 40 mm.

### **Savudrija 1**

Makroskopski najcrveniji preparat što predstavlja prisustvo velikog udjela Fe oksida što se i potvrdilo prijašnjim analizama (**Slika 5-33**). Osnovne komponente obuhvaćaju kvarc, kalcit, trošeni i svježi muskovit, klorit, plagioklase, feldspate, čert, fosile školjkaša i organsku tvar. Uočeno je odsustvo glinenih prevlaka što indicira da nije došlo do iluvijacije minerala glina.

c/f granica: 20  $\mu\text{m}$

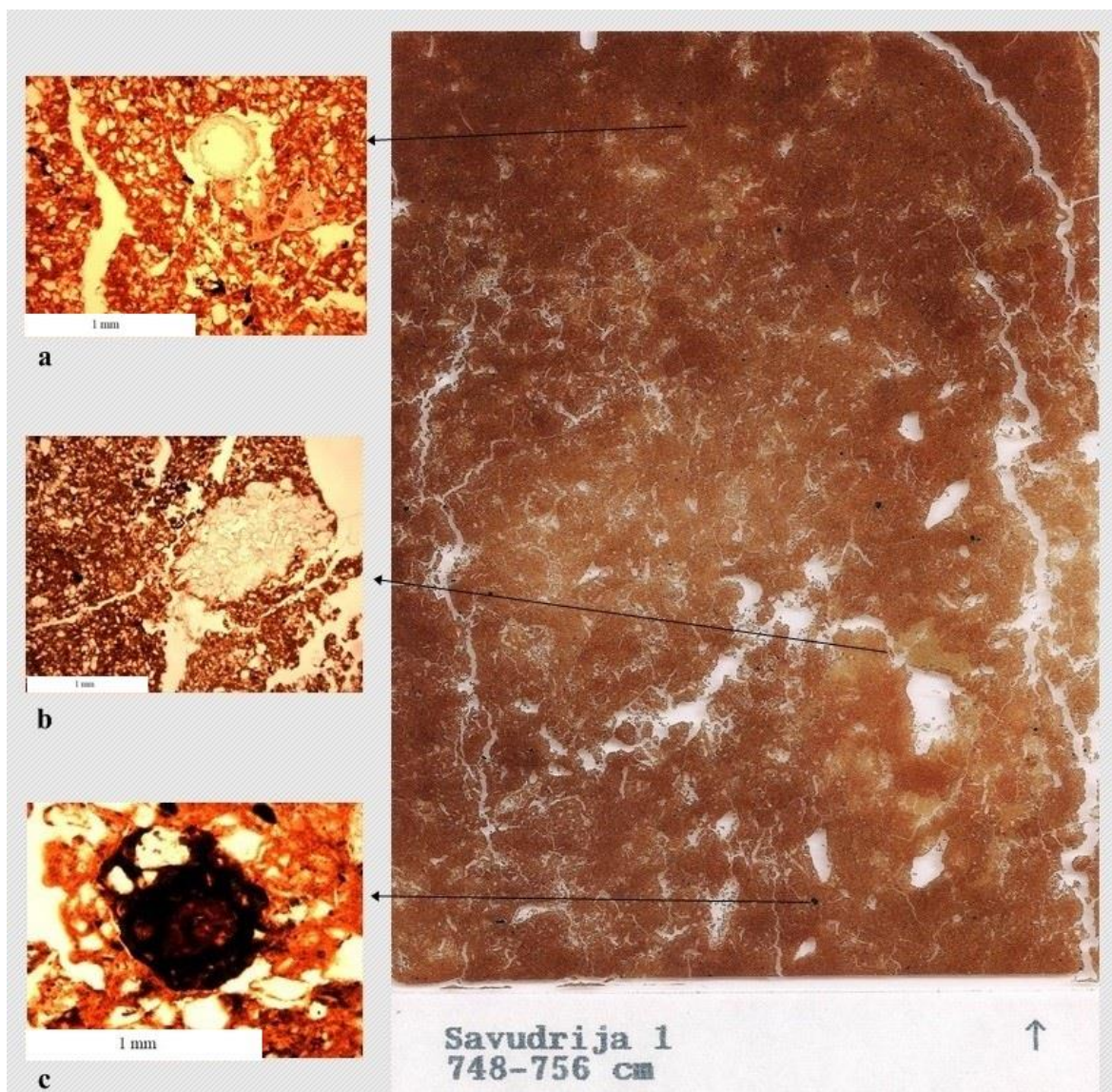
c/f omjer: 1/3 krupno, 2/3 sitno

c/f distribucija: nasumična i porfirna

b-građa: prošarana do mozaična

boja mikromase i prozirnost: crvenkasta do narančasta, prošaran



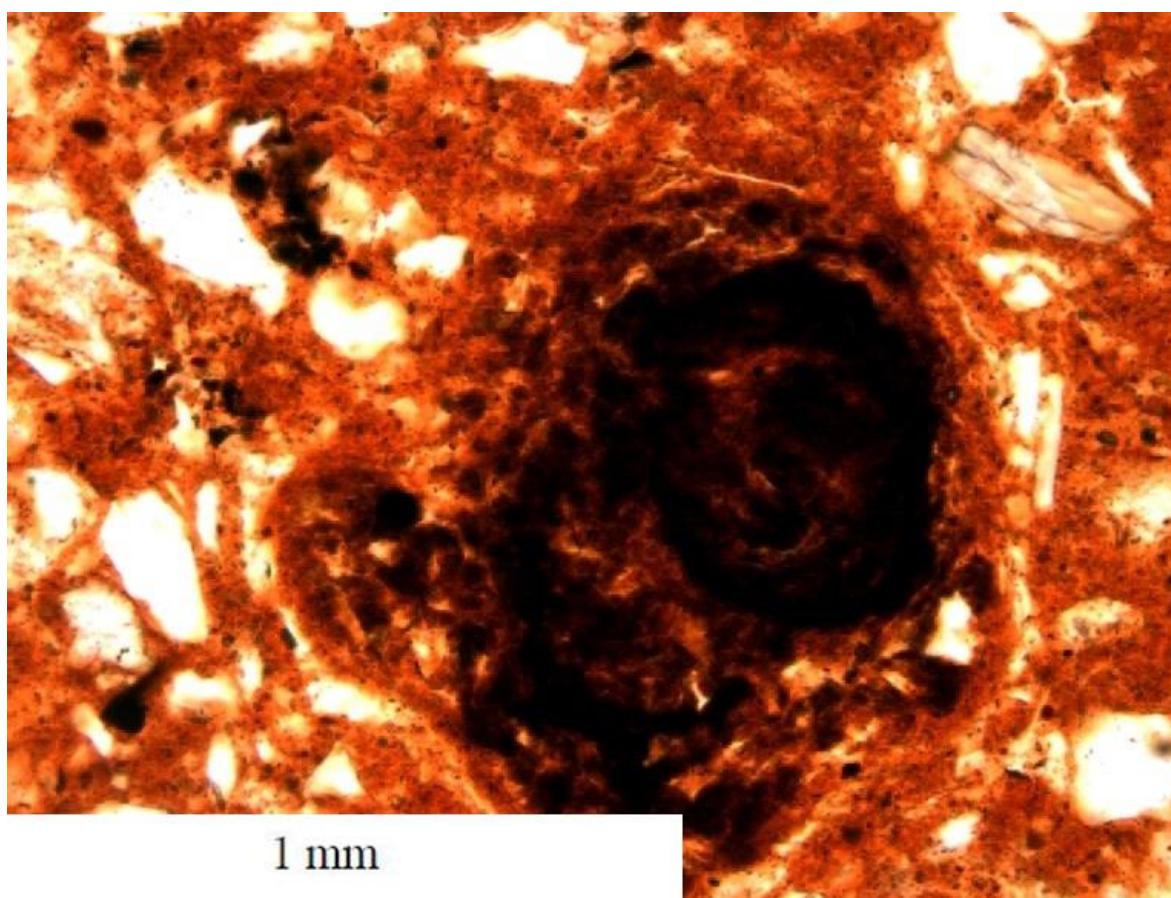


*Slika 5-33. Savudrija 1 sa primjerom: a) rizokongrecije i kanala, b) aglomeracije kalcita kao Ca nodule i c) Fe nodulom sa uklopkom starijeg tla*

**Mikrostruktura** je pukotinsko-šupljikasta zbog brojnih šupljina i kanala. Pedalitet je dobar do umjeren. Preparat sadrži mnoge rizokongrecije u kojima su kalciti iskristalizirali na rubovima (**Slika 5-33a**). Sekundarni karbonati su pedotvorenine u preparatu i zauzimaju prostor nekadašnjih pukotina. Pretpostavlja se da su nastali kao posljedica otapanja karbonata iz iznadležućeg lesa i naknadnog obaranja u povoljnijim uvjetima. Zrna kvarca nisu zaobljena što ne indicira dugi eolski transport. Kanali i šupljine su do 2 mm, dok su komore i do 4 mm široke.

**Pedotvorenine** uključuju Ca nodule koje su predstavljene aglomeracijom zrna kalcita (**Slika 5-33b**) te su sporadično zastupljene i blago zaobljene. Ca prevlake se nalaze

na rubovima kanala i pukotina. Vide se i impregnirane Fe/Mn nodule, Fe presvučene konkreције te pedorelikti unutar kojih su uklopljeni ostaci prijašnjih tala koja su bila na vapnenačkoj podlozi prilikom nanosa lesa (Slika 5-33c). Promatrano je povećanjem od uglavnom 10x (0,02 mm). Preparat obiluje pedotvoreninama bogatima Fe i Mn oksidima koje su podjednako reliktnе i recentne što ukazuje na reduktivne uvjete uslijed zadržavanje vode. Također su se uočile i Fe/Mn impregnirane prevlake između zrna koje su sastavljene od malih (< 20 μm) i velikih (> 20 μm) nodula (Slika 5-34).



*Slika 5-34. Savudrija 1 – Fe presvučena konkreција*

## **Savudrija 2**

Makroskopski vrlo šupljikav preparat te se posebno izdvaja prazan središnji dio. Pedoturbacija je igrala značajnu ulogu jer se i golim okom uočavaju različito obojeni dijelovi koji su ispremiješani (Slika 5-35). Osnovne komponente obuhvaćaju kvarc, kalcit,



trošeni i svježi muskovit, klorit, plagioklase, čert, fosile školjkaša, organsku tvar i ostatke korijenja biljaka. Preparat ne sadrži glinene prevlake.

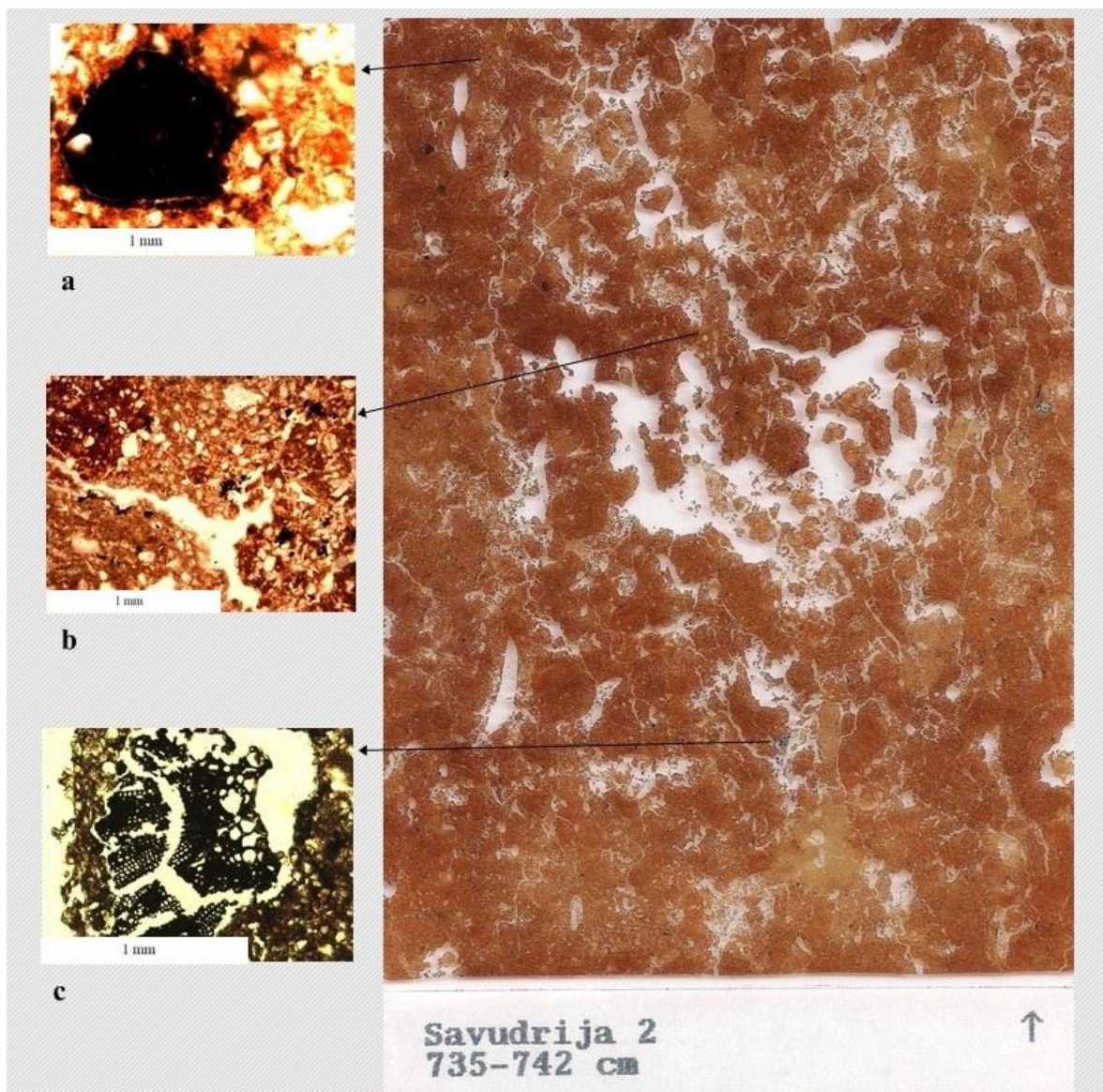
c/f granica: 20  $\mu\text{m}$

c/f omjer: 1/3 krupno, 2/3 sitno

c/f distribucija: nasumična i porfirna

b-građa: prošarana do mozaična

boja mikromase i prozirnost: crvenkasta do narančasto-žuta, prošaran



*Slika 5-35. Savudrija 2 sa primjerom: a) pedorelikta sa uklopkom starijeg tla, b) Ca prevlaka na rubovima kanala i c) organske tvari*

**Mikrostruktura** je šupljikasto-vezikularna do pukotinska zbog brojnih šupljina i kanala (**Slika 5-35b**). Pedalitet je srednji sa oštroidnim do zaobljenim agregatima. Preparat sadrži mnoštvo rizonkonkrecija sa sekundarnim kalcitima na svojim rubovima. Morfologija kvarca je oštroidna do blago zaobljena i ukazuje na kraći transport. Kanali i šupljine su do 3 mm, dok su komore široke do 6 mm. Muskoviti su trošeniji u crvenom matriksu, no u svijetlijem.

**Pedotvorevine** uključuju Ca nodule, rizonkonkrecije, impregnirane Fe/Mn nodule (**Slika 5-35a**), Ca prevlake na rubovima pukotina i kao ispuna rizokonkrecija te pedorelikte unutar kojih su uklopljeni ostaci reliktnih paletala. Promatrano je s povećanjem od uglavnom 10x (0,02 mm). Nodule Fe oksida su prisutne u osnovnoj masi tla, većina ih je sferična, a manji dio je dezintegriran (**Slika 5-35a**). Uočen je velik broj organskog tkiva u prazninama i pukotinama (**Slika 5-35c**).

### **Savudrija 3**

Preparat je iznimno pedoturbiran što je vidljivo i makroskopski uslijed različitih obojenja. (**Slika 5-36**). Osnovne komponente obuhvaćaju kalcit, kvarc, trošeni i svježi muskovit, klorit, plagioklase, feldspate, čert, fosile školjkaša i fragmente fosilnih puževa te organsku tvar. Nema glinenih prevlaka.

c/f granica: 20  $\mu$ m

c/f omjer: 2/3 krupno, 1/3 sitno

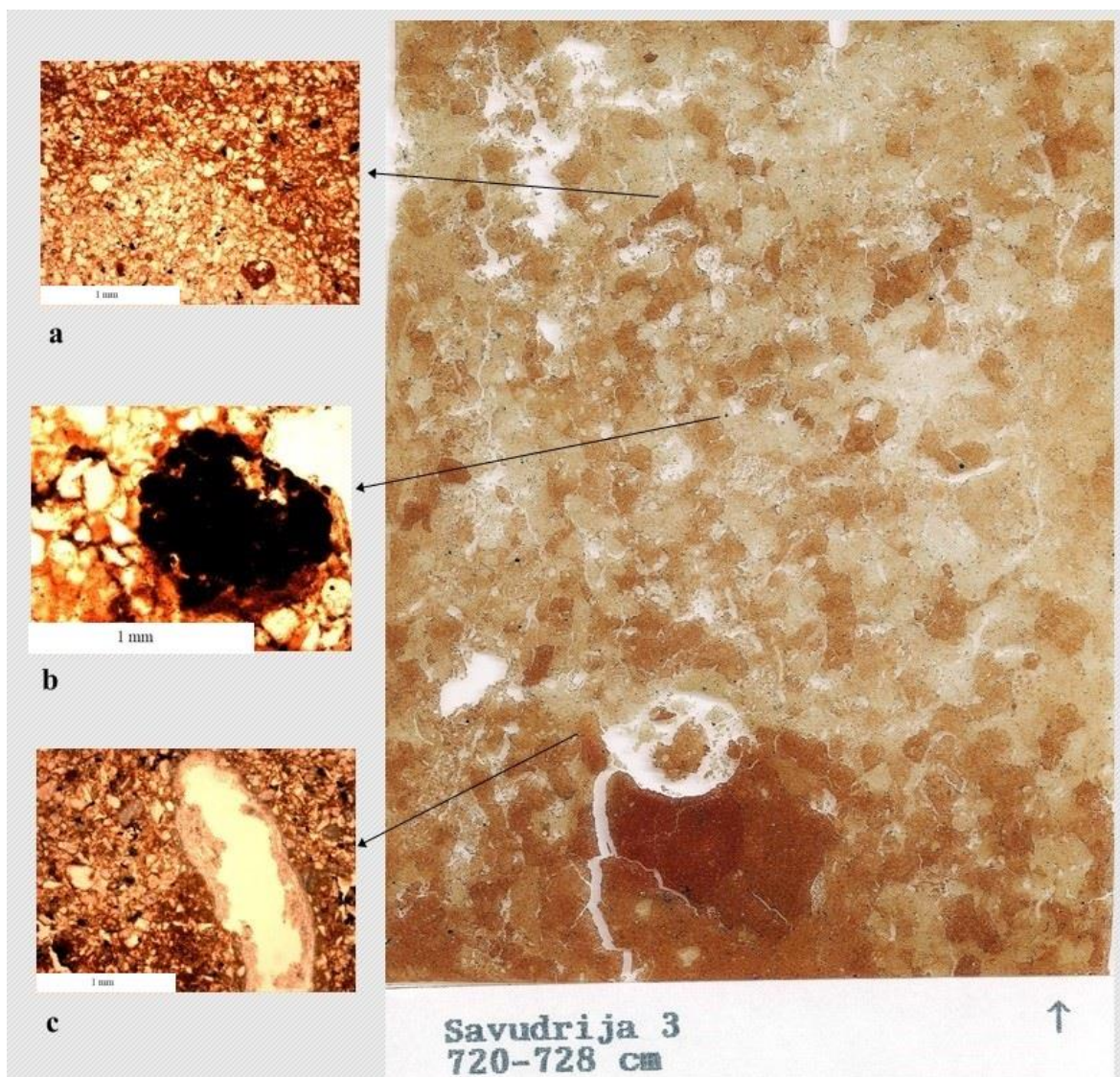
c/f distribucija: nasumična i porfirna

b-građa: prošarana

boja mikromase i prozirnost: crvenkasta do žuta, prošaran

**Mikrostruktura** je šupljikasto-pukotinska sa agregatnom mikrograđom. Pedalitet je srednji. Preparat sadrži zrna kvarca koja imaju oštre bridove što indicira kratak eolski transport tijekom kojeg se zrna nisu stigla zaobliti. Kanali i šupljine su do 2 mm, a komore su široke do 5 mm.



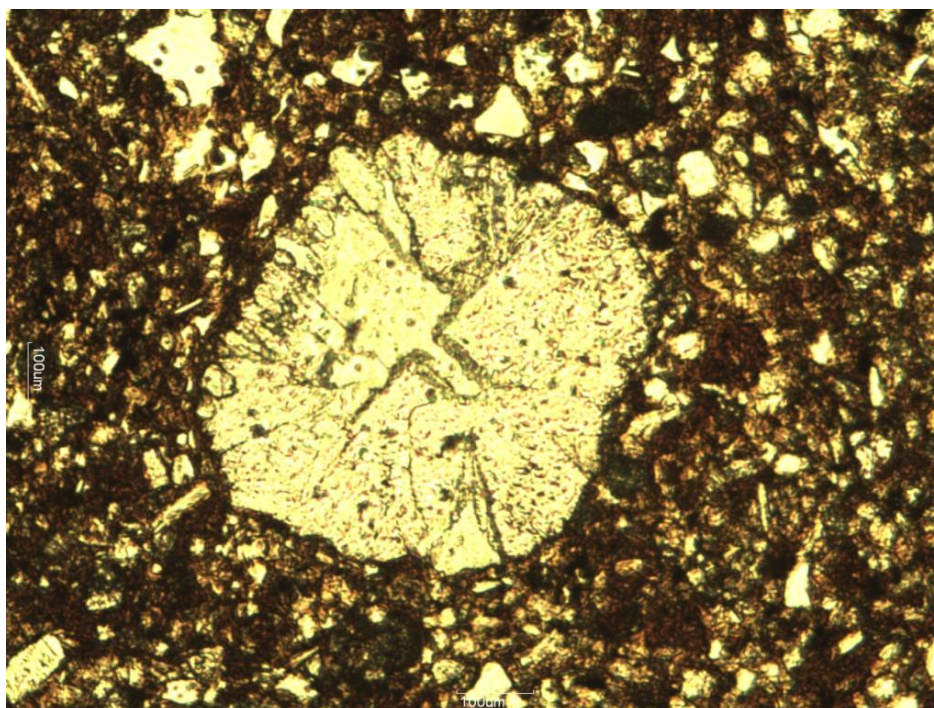


*Slika 5-36. Savudrija 3 sa primjerom: a) kontakta svijetlijeg i crvenog matriksa, b) aglomeracija Fe impregniranih nodula i c) Ca prevlake u kanalima*

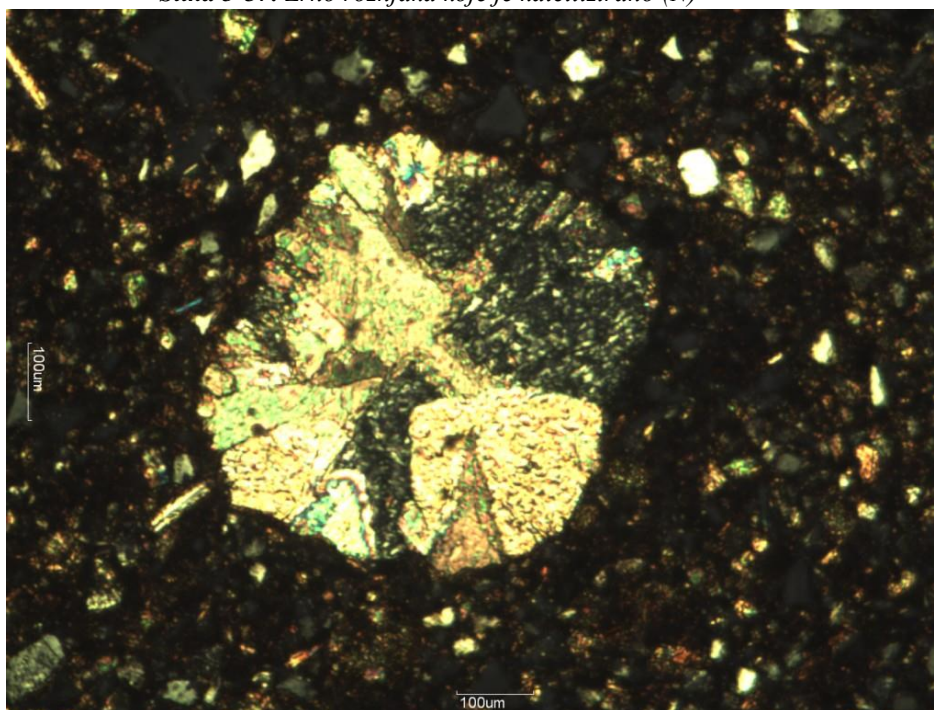
Preparat obiluje kalcitom, pa od **pedotvorenina** se izdvajaju Ca nodule, Ca prevlake na rubovima kanala i pukotina te rizokonkrecije, a od Fe-pedotvorenina imamo Fe nodule (**Slika 5-36a**) i aglomeracije Fe nodula (**Slika 5-36b**), Fe okside u formi štapića i zrna te Fe prevlake na rubovima pukotina (**Slika 5-36c**). Promatrano je s povećanjima od 5x i 10x. Mnogo organske tvari različitih formi ispunjava praznine. Ksenoklast (pojam koji označava fragment tla koji ne pripada horizontu u kojem se trenutno nalazi, *grč. xénos = stranac*) se razlikuje od ostatka mase tla po udjelu Fe oksida, trošnosti filosilikata te većem udjelu sitnozrnatog materijala. U uzorku dominiraju sekundarni karbonati što je najbolje



predočeno pronalaskom kalcitiziranog zrna čerta (Slika 5-37 i Slika 5-38). Podrijetlo tih karbonata je iz nadležćih lesnih horizonata iz kojih su se izluživali i nanovo precipitirali u dubljim dijelovima pedosedimentnog kompleksa.



*Slika 5-37. Zrno rožnjaka koje je kalcitizirano (N)*



*Slika 5-38. Zrno rožnjaka koje je kalcitizirano (+N)*

## Savudrija 4

Makroskopski homogen uz mnogo fosila i ponekim pedoreliktom dubljeg horizonta (Slika 5-39). Osnovne komponente obuhvaćaju kvarc, kalcit, trošeni i svježi muskovit, klorit, plagioklase, feldspate, čert, fosile školjkaša i organsku tvar. Također nema glinenih prevlaka.

c/f granica: 20  $\mu\text{m}$

c/f omjer: 1/4 krupno, 3/4 sitno

c/f distribucija: nasumična i porfirna

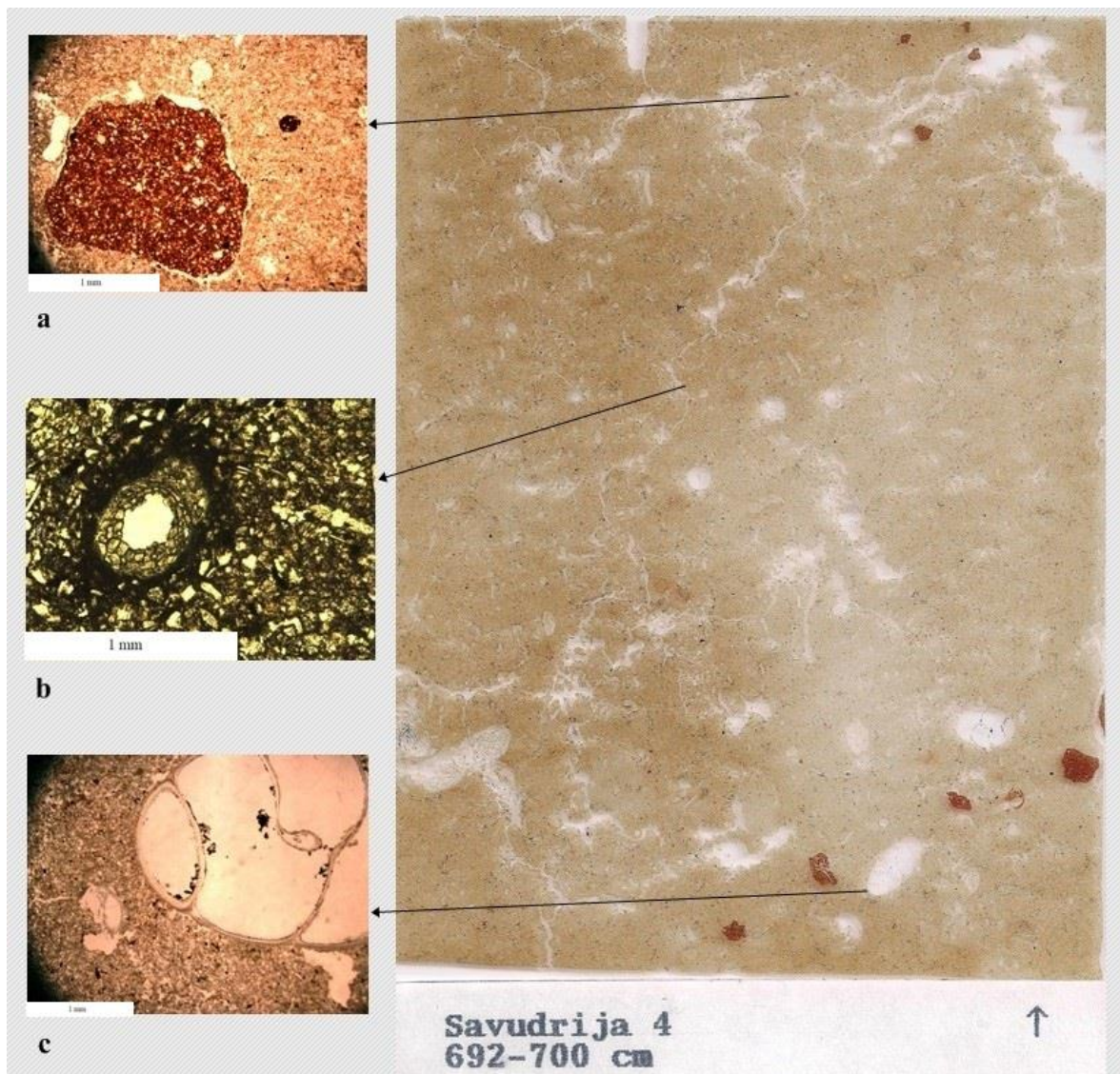
b-građa: prošarana do mozaična

boja mikromase i prozirnost: smečkasta do žuta, prošaran

**Mikrostruktura** je šupljikasto-vezikularna, a pedalitet je slab do umjeren. Fragmenti fosila školjkaša i puževa (Slika 5-39c) su zastupljeni u velikom broju kroz preparat. Uz njih, mnogo je i rizokonkrecija koje sadrže kalcite uz rub. I u ovom preparatu dominiraju sekundarni karbonati. Savudrija 4 predstavlja prvi lesni preparat koji se odlikuje ujednačenom strukturom i manjom pedoturbacijom od prethodnih uzoraka. Matriks je sitnozrnastiji od dubljih preparata. Manji je udio kanala i pukotina.

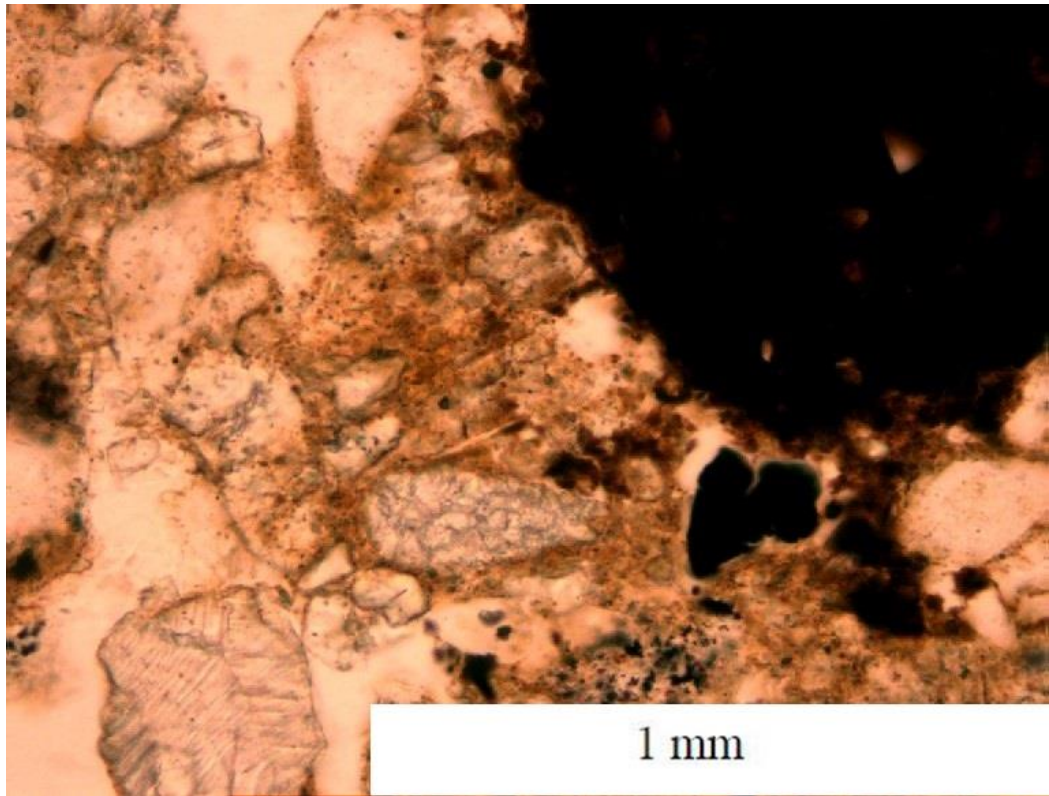
**Pedotvorevine** se sastoje od Ca nodula, Ca prevlaka i ispuna, impregniranih Fe/Mn nodule te Fe prevlaka oko Fe nodula i rizokonkrecija (Slika 5-39b), ali i pedorelikata (Slika 5-39a). Promatrano je s povećanjem od 10x (0,002 mm). Ksenoklasti koji su erozijom došli iz donjih horizonata razlikuju se po sitnozrnatijoj građi, obojenju i trošenosti muskovita.



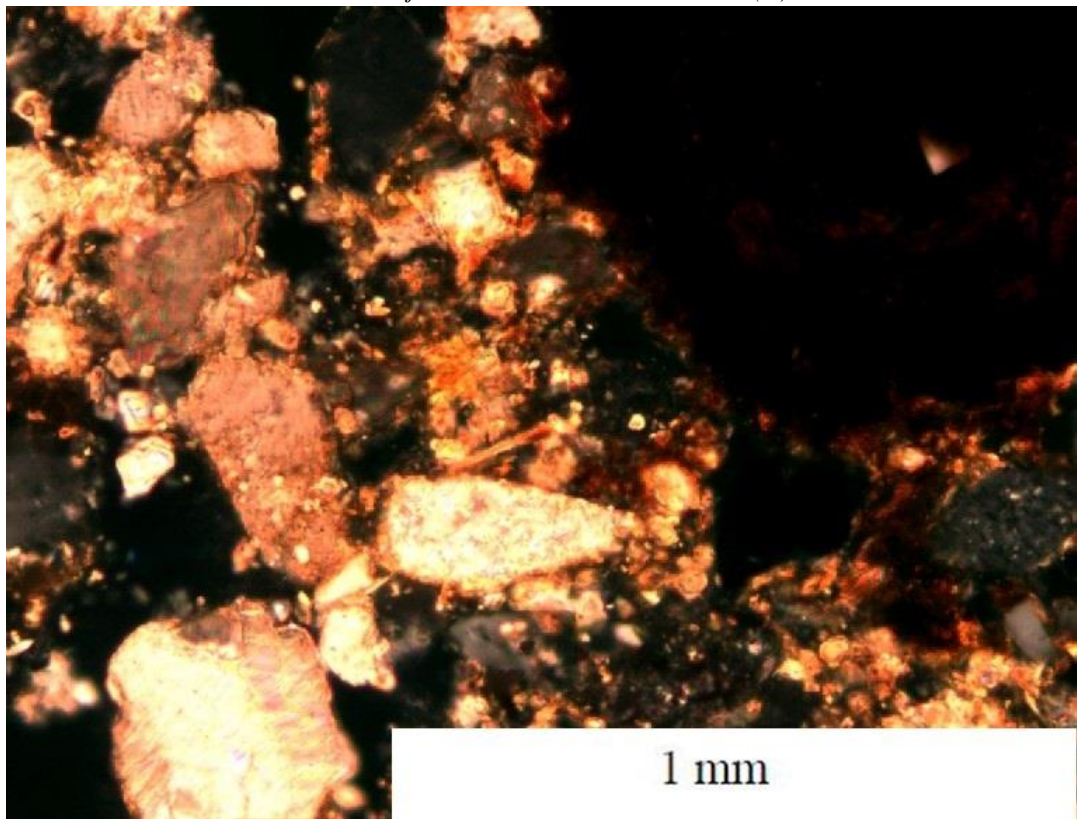


*Slika 5-39. Savudrija 4 sa primjerom: a) ksenoklasta iz donjeg horizonta, b) rizokonkrecije sa kalcitom na rubovima i c) fosil puža*

Na **Slikama 5-40 i 5-41** može se jasno uvidjeti količina kalcita u uzorku. Također se ističe velika Fe nodula i niz manjih te Fe prevlaka između zrna.



*Slika 5-40. Savudrija 4 sa kalcitima i Fe nodulama (N)*



*Slika 5-41. Savudrija 4 sa kalcitima i Fe nodulama (+N)*

## Savudrija 5

Preparat je makroskopski ujednačen, bogat Fe nodulama te se izdvaja krotovina dubljeg horizonta. (Slika 5-42). Osnovne komponente obuhvaćaju kvarc, kalcit, trošeni i svježi muskovit, klorit, plagioklase, čert, fosile školjkaša i puževa te organsku tvar. Ne sadrži glinene prevlake.

c/f granica: 20  $\mu\text{m}$

c/f omjer: 2/3 krupno, 1/3 sitno

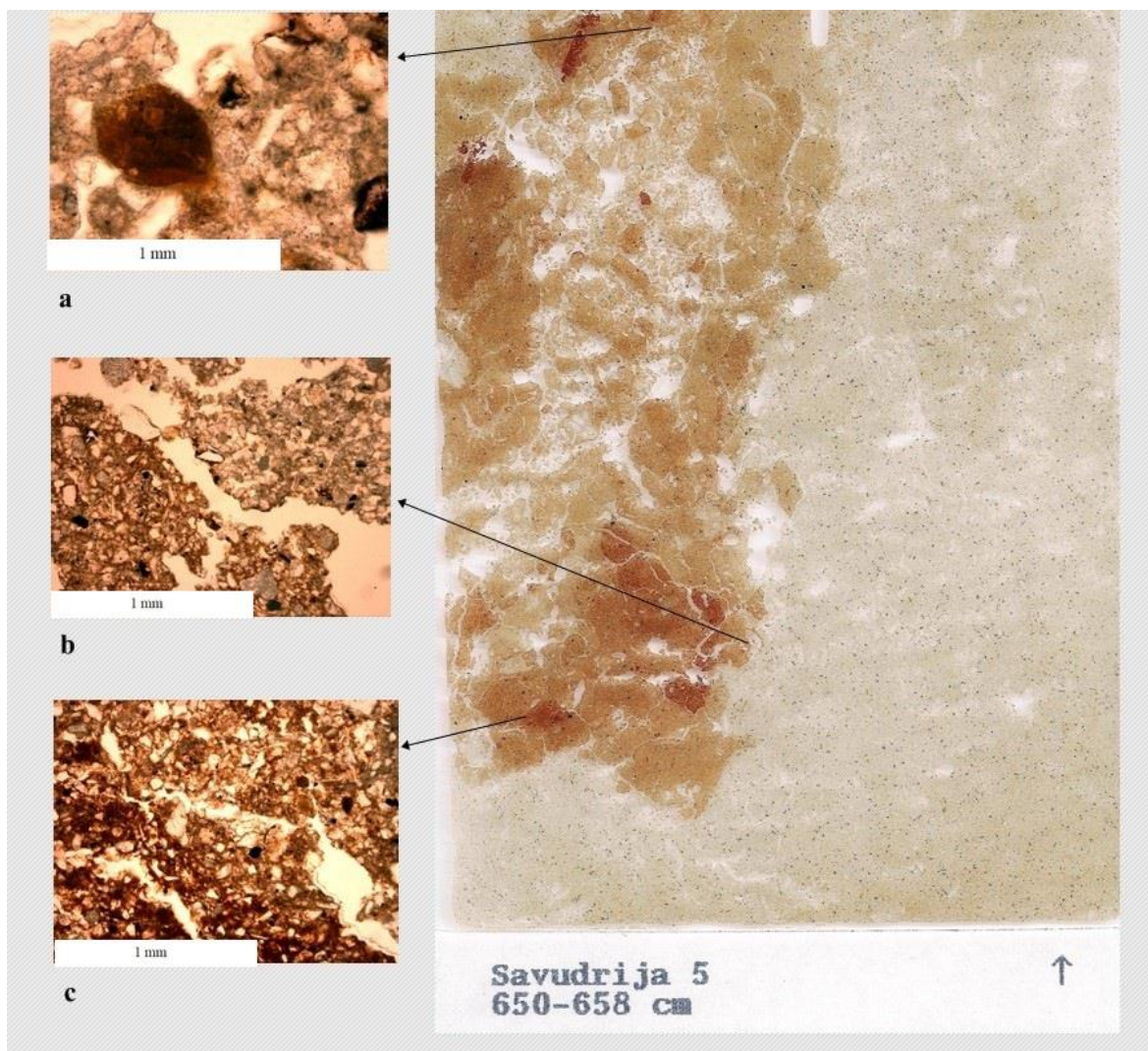
c/f distribucija: nasumična i porfirna

b-građa: prošarana

boja mikromase i prozirnost: žuta do crvena, prošaran

**Mikrostruktura** je spužvasta s mikroagregatima, dok je pedalitet slab do umjeren. U preparatu također dominiraju sekundarni karbonati koji se očituju u ispunama rizokonkrecija, aglomeriranjem u velika zrna te precipitacijom na rubovima pukotina i kanala. Krotovina dubljeg horizonta dominira preparatom te se po svojim strukturnim karakteristikama razlikuje od lesa osnovne mase preparata (Slika 5-42 i Slika 5-43). Također i unutar krotovine razlikujemo izdvojena područja koja se međusobno razlikuju po boji, c/f omjeru i strukturi (Slika 5-42b i 5-42c). Sve to upućuje na intenzivnu eroziju prilikom deponiranja lesa. Krotovina je razvedenija od lesa te su pukotine, kanali i praznine većih dimenzija, dok je les kompaktniji sa kanalima do 1 mm, a komorama do 3 mm.

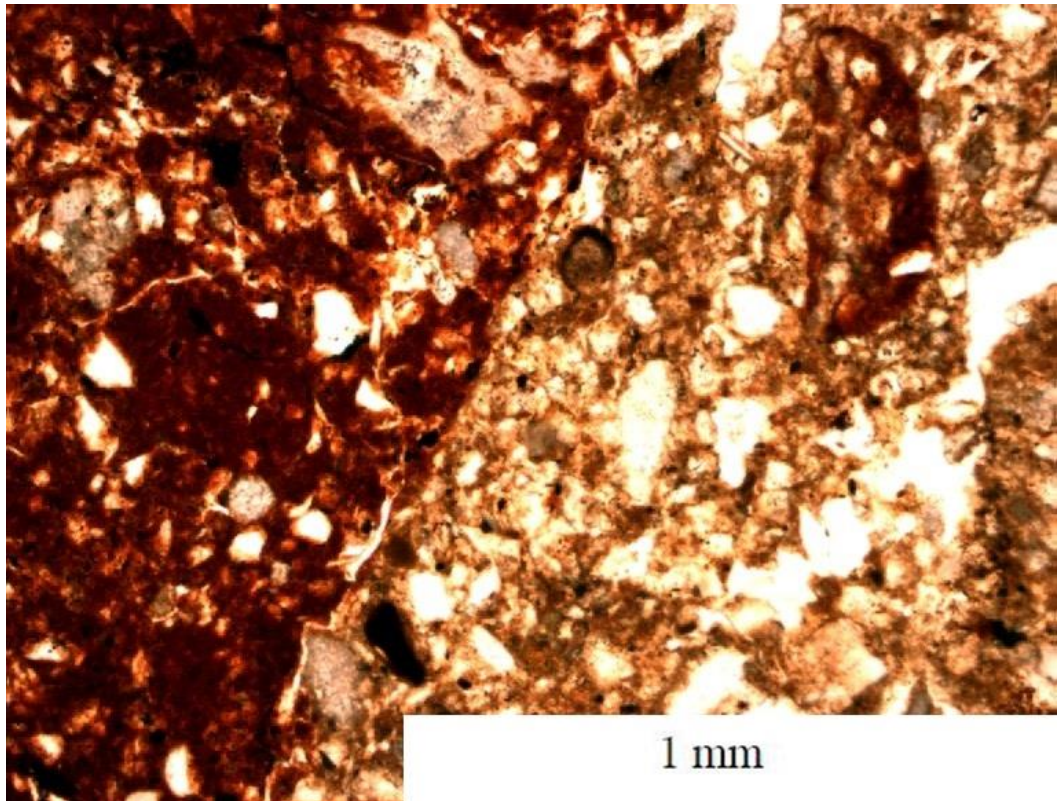




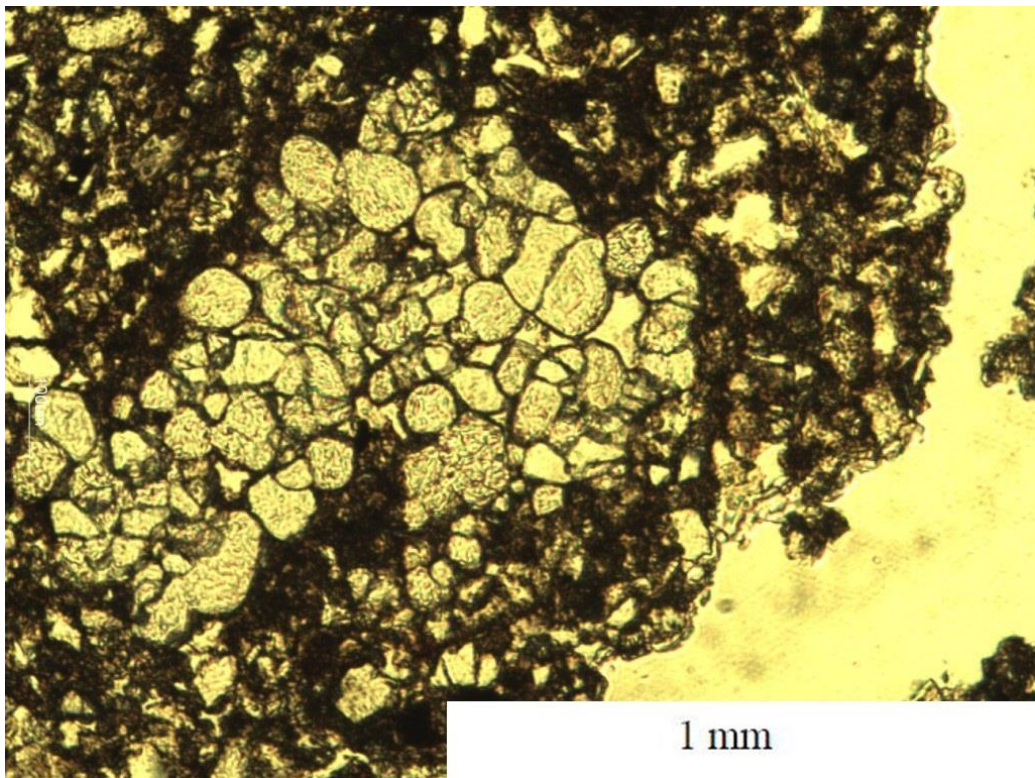
*Slika 5-42. Savudrija 5 sa primjerom: a) Fe nodule, b) kontakta krotovine i lesa i c) kontakt unutar krotovine*

**Pedotvorenine** sadrže Ca prevlake i nodule u formi aglomeriranih zrna kalcita (Slika 5-46 i 5-45). Također je u uzorku ravnomjerno raspoređen velik broj Fe nodula i pedotvorenina (Slika 5-42a) te se mjestimično uz rubove pukotina nalaze i Fe- te hypo- prevlake. Rizokonkrecije sadrže uz svoje rubove mnogo sitno zrnate frakcije koja tvori karbonatne impregnacije (Slika 5-46). U preparatu su raspoznate brojne impregnirane Fe/Mn nodule, Ca prevlake na rubovima pukotina te kao ispuna rizokonkrecija. Također su se uočili pedorelikti unutar kojih su uklopljeni ostaci reliktnih paleotala. Uglavnom se koristilo povećanje od 10x (0,02 mm) i 40x (0,005 mm).



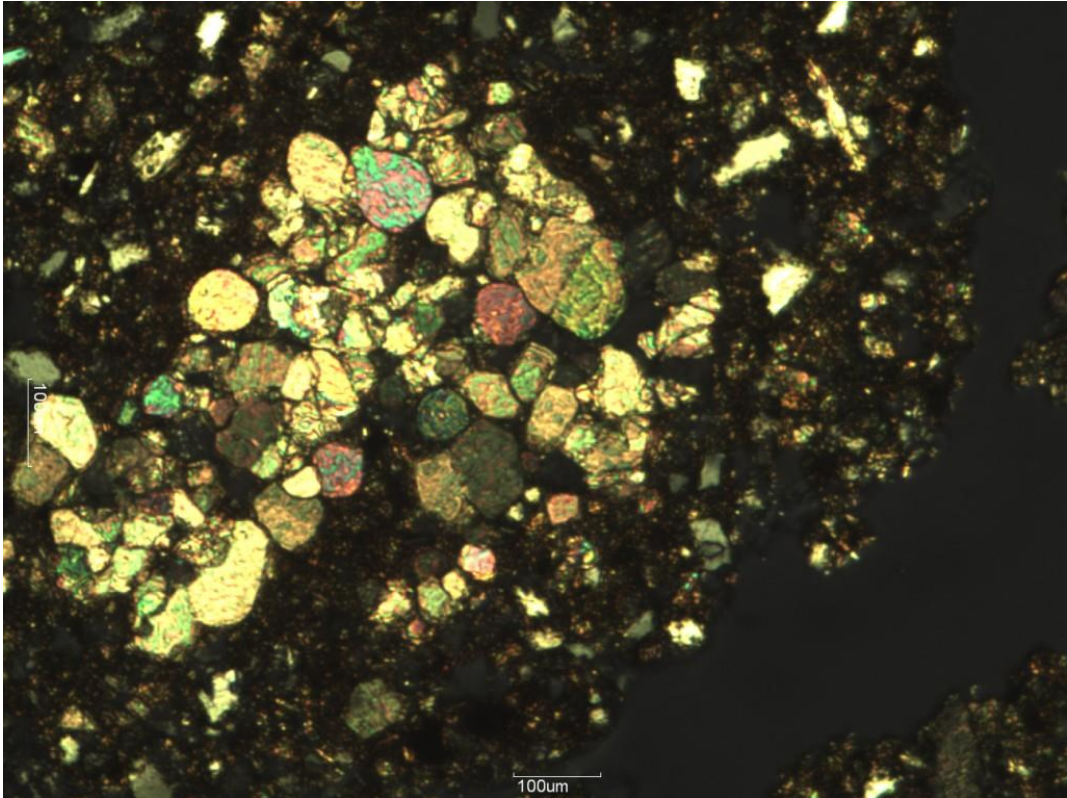


*Slika 5-43. Kontakt krotovine i lesa (N)*

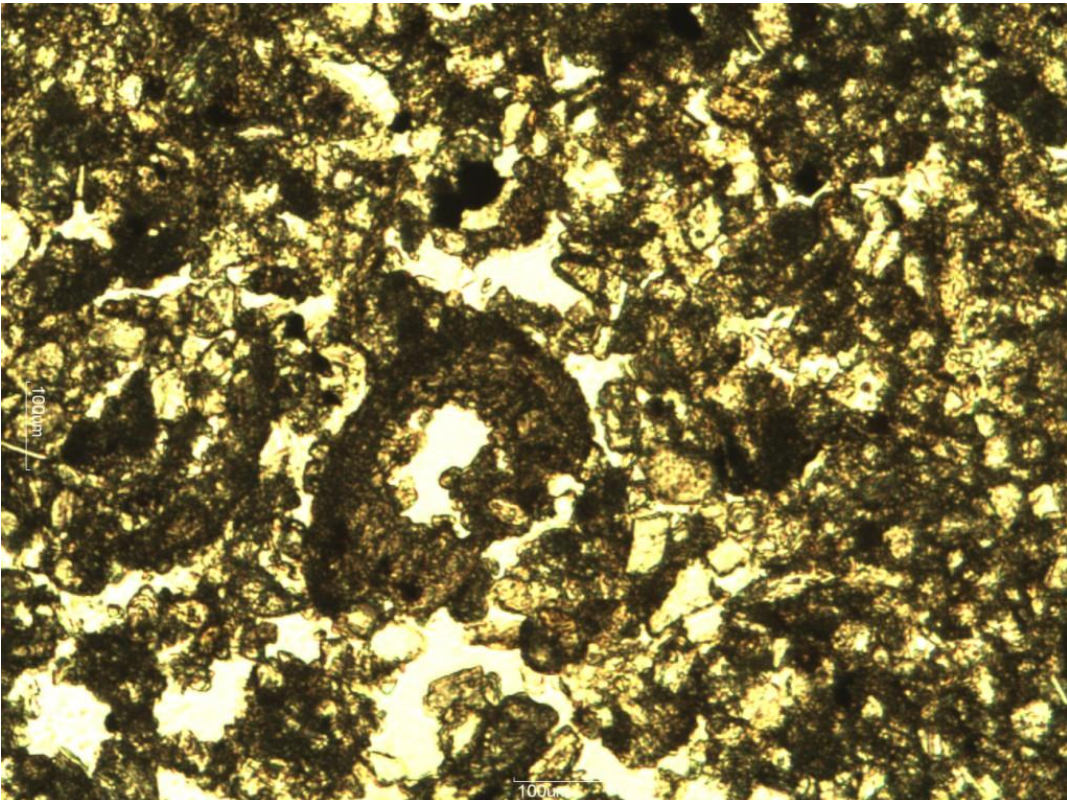


*Slika 5-44. Aglomeracija zrna kalcita (N)*





*Slika 5-45. Aglomeracija zrna kalcita (+N)*



*Slika 5-46. Rizokongrecija (N)*



## Savudrija 6

Makroskopski gledano ujednačen preparat, no izdvaja se velika krotovina u gornjem desnom uglu koja odudara sa bojom od ostatka uzorka. Pravilna raspodjela pukotina i šupljina sa rijetkim fosilima, najčešće u krotovini (**Slika 5-47**) te rijetkim ksenoklastima (**Slika 5-47a**). Osnovne komponente obuhvaćaju kvarc, kalцит, plagioklase, feldspate, čert, trošeni muskovit, fosile školjkaša i organsku tvar. Također nema glinenih prevlaka.

c/f granica: 20  $\mu\text{m}$

c/f omjer: 1/2 krupno, 1/2 sitno

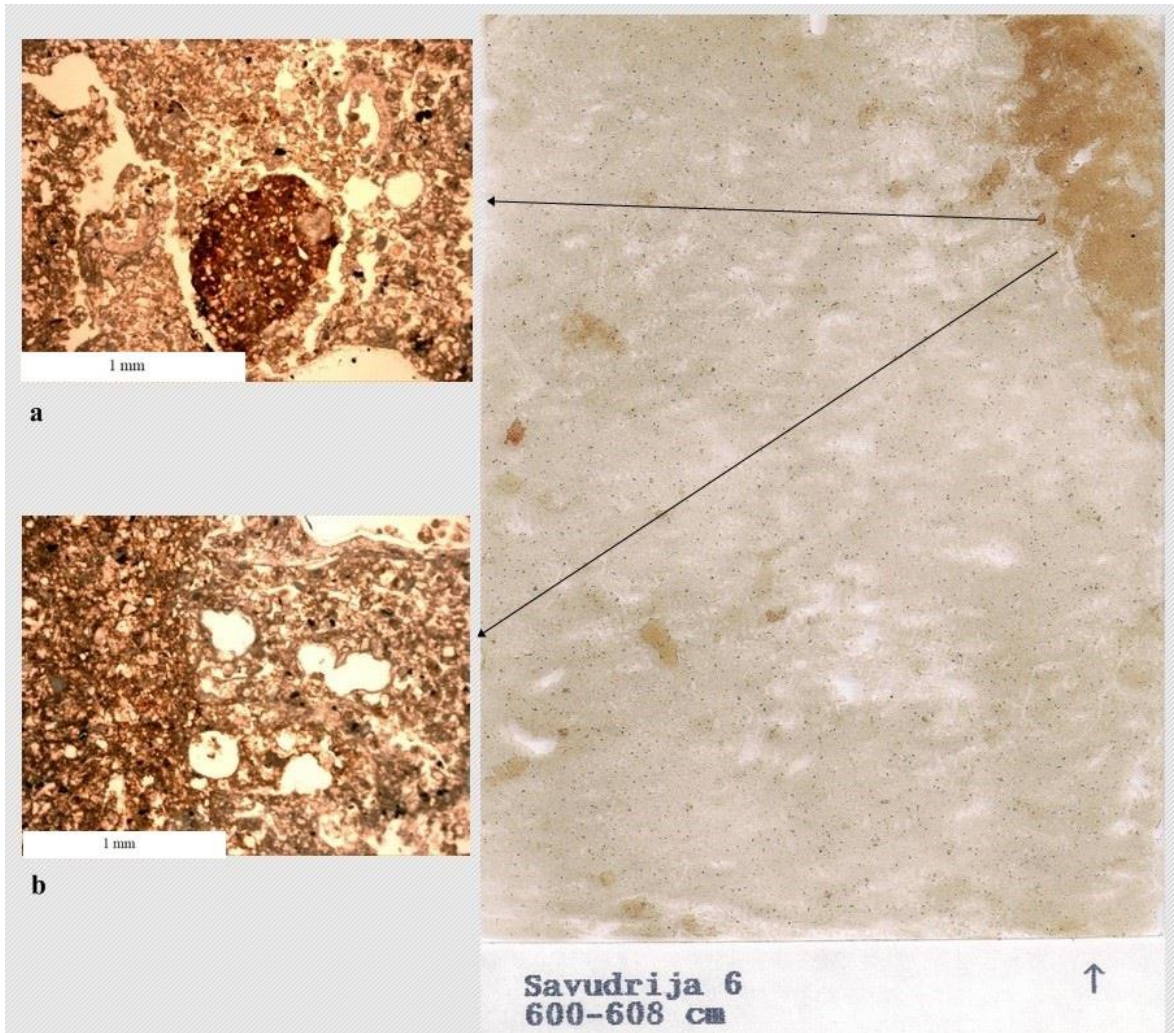
c/f distribucija: nasumična zrnasta do porfirna u mikromasi

b-građa: prošarana mozaična sa nakupinama oko rizokonkrecija

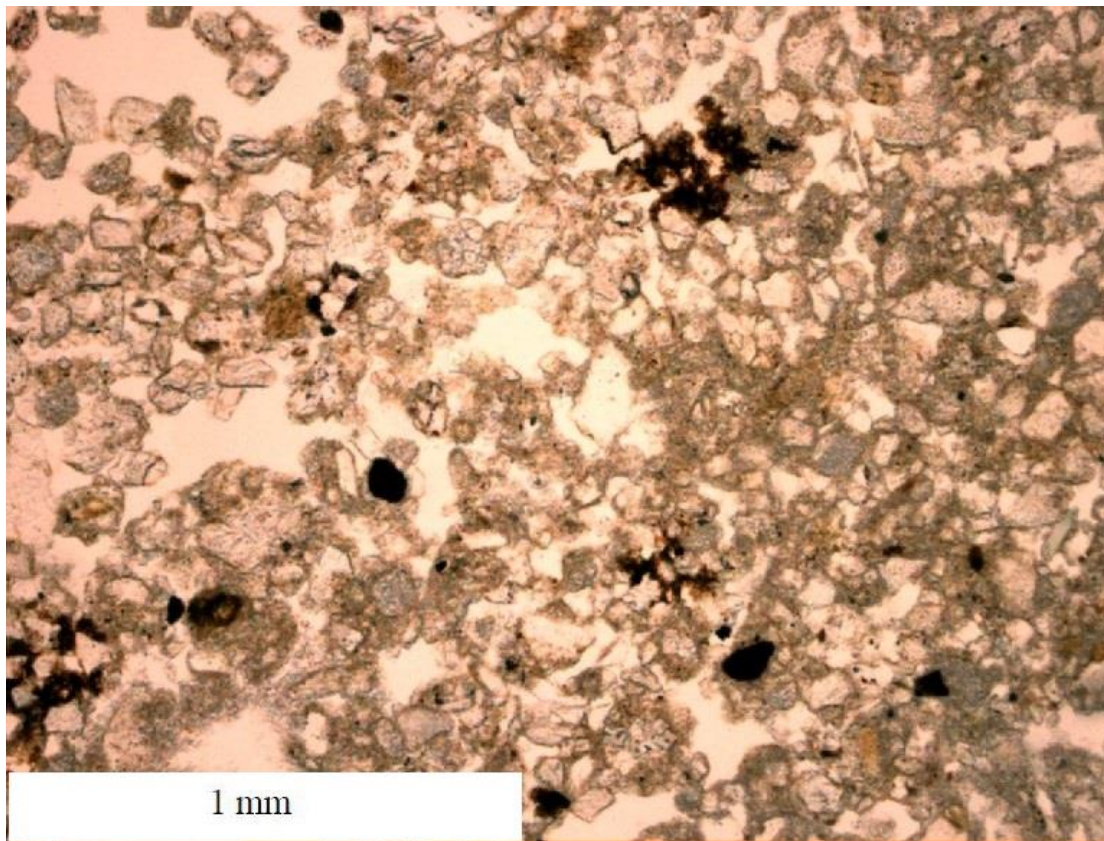
boja mikromase i prozirnost: žućkasta, prošaran

**Mikrostruktura** je šupljikasto-pukotinska s mikroagregatima. Pedalitet je vrlo dobar sa oštrobriđnim do zaobljenim agregatima. Uzorak obiluje sekundarnim karbonatima i rizokonkrecijama u kojima se javljaju karbonatne impregnacije. Također sadrži krotovinu drugog horizonta koja odudara bojom i većim udjelom sitnije frakcije (**Slika 5-47b**). Morfologija kvarca je uglata i indicira kratak transport. Lesom dominiraju praznine, dok je pukotina i kanala malo.

**Pedotvorenine** uključuju Ca nodule, impregnirane Fe/Mn nodule, Ca prevlake na rubovima pukotina i rizokonkrecija te pedorelikte unutar kojih su uklopljeni ostaci reliktnih paleotala. Promatrano je s povećanjem od uglavnom 4x (0,05 mm) i 10x (0,02 mm). Nodule Fe oksida široko su rasprostranjene u osnovnoj masi tla (**Slika 5-48**). Uočeni su ostaci biljnog tkiva i druge organske tvari u pukotinama i prazninama.



*Slika 5-47. Savudrija 6 sa primjerom: a) ksenoklasta iz dubljih horizonata i b) kontaktom lesa i krotovine sa rizokonkrecijama*



*Slika 5-48. Osnovna masa lesa sa zrnima kvarca, kalcita i Fe nodula (N)*

## 6. Diskusija

Terenskim je istraživanjima utvrđeno da se pedogenetski izmijenjen les nalazi duž cijelog pedosedimentnog kompleksa te da nema C horizonta čistog lesa. U donjem dijelu pedosedimentnog kompleksa terenskim i laboratorijskim istraživanjima utvrđeni su slijedeći (paleo) pedološki horizonti: Ck<sub>2</sub>-BC-Bg<sub>2</sub>-Bg-R (**Tablica 5-2**) (**Slika 5-1**). Crveno paleotlo koji se nalazi na krednim vapnencima prepoznato je kao crvenica (uzorci 4908 i 4907; horizonti Bg<sub>2</sub> i Bg). Uočene su brojne Fe-Mn pedotvorenine čiji udio raste sa dubinom. Velik udio fragmenata uglovitog kamenja se nalazi u najdonjem horizontu (Bg) smještenom iznad ishodišne stijene što indicira izrazitu eroziju. Već tijekom terenskih istraživanja uvidio se velik broj sekundarnih karbonata u pedosedimentnom kompleksu temeljem jake reakcije na 10 % HCl kiselinu.

Kemijska analiza je izuzetno važna za kvantifikaciju genetskih procesa s kojima rekonstruiramo uvjete nastanka paleotla. Najbliži horizont koji je predstavljen uzorkom 4910 (Ck<sub>2</sub>) sadrži najveći udio Mg i Ca oksida što korespondira njegovom najvećem udjelu karbonata u pedosedimentnom kompleksu od 57 mas. %. Podjednaka zastupljenost kalcita i dolomita ide tome u prilog (**Tablica 5-13**). Svi karbonati su sekundarni (**Tablica 5-1**) i zauzimaju nekadašnje pukotine te ispunjavaju rizokonkrecije (**Slika 5-33a**, **5-39b** i **5-46**). Sa velikom sigurnošću može se pretpostaviti da su njihov izvor mlađe lesne naslage (iznad Ck<sub>2</sub> horizonta) iz kojih su otopljeni i naknadno iskristalizirali. Najmanji udjeli Al, Fe i Mn oksida u ovom uzorku podržavaju najmanje vrijednosti DCB i OKS analiza Fe i Mn (**Tablica 5-8** i **5-9**) te malog udjela glinovite frakcije (5 mas. %) (**Tablica 5-15**). Uzorak se izdvaja velikim sadržajem Sr (146,9 ppm) (**Tablica 5-4**). Granulometrijski, 4910 uzorak je dominantno krupni prah (**Tablica 5-16**), a makroskopski i mikromorfološki je klasificiran kao les. Najdublji horizont kojeg reprezentira uzorak 4908 ima najveće udjele Si, Al, Fe i Mn oksida što odgovara dominantnoj glinovitoj frakciji (42 mas. %) (**Tablica 5-15**) te visokim vrijednostima DCB i OKS analiza Fe i Mn oksida (**Tablica 5-9** i **5-10**). Uzorak se također izdvaja značajnim udjelima Ba (293 ppm) (**Tablica 5-5**) i Ce (88,5 ppm) koji naglo raste u ovom uzorku (**Tablica 5-6**). Također je uočen porast udjela (odabranih) elemenata rijetkih zemalja s dubinom (**Tablica 5-6**). Uzorci 4906 i 4907 imaju vrijednosti koje se nalaze između dva krajnja horizonta (4910 i 4908).

Geokemijskim omjerima izražavamo pedogenetske promjene i intenzitete trošenja koji pružaju detaljniji uvid u zbivanja unutar pedosedimentnog kompleksa. U crvenom se

paleotlu (uzorak 4908 i 4907) nalaze najveće vrijednosti omjera Al/Si zbog porasta udjela glina te omjera Ba/Sr što indicira veliko ispiranje i eroziju ishodišnog materijala. Geokemijski omjer Ti/Al se smanjuje s dubinom što bi označavalo povećanje trošenja s dubinom. Omjeri La/Ce i Sm/Nd ukazuje na istu provenijenciju lesa (**Slika 5-9 i 5-10**). Kod omjera U/Th dolazi do naglog smanjenja na najdubljem uzorku 4908 što može predstavljati drugačije uvjete pedogeneze, ali i utjecaj ishodišne stijene (**Slika 5-11**).

Uočeno je na analizama DCB i OKS Fe i Mn oksida da se duž cijelog profila Fe oksidi dominantno pojavljuju u formi dobro kristaliziranih minerala (**Slika 5-14 i 5-15**). Za razliku od njih, udio slabo kristaliziranih Mn oksida je veći s time da s dubinom njihov udio raste, pa u uzorcima 4907 i 4908 oni predstavljaju glavne Mn oksidne faze (**Tablica 5-12**) (**Slika 5-21**).

Isto je potvrđeno i omjerom  $Fe_o/Fe_d$  koji pada s dubinom (**Tablica 5-11**). Prema DURN (1996), više vrijednosti  $Fe_o/Fe_d$  koje su smještene u gornjem dijelu istraživanih pedosedimentnih kompleksa, mogu biti posljedica drugačijeg pedookoliša u usporedbi sa donjim horizontima, ali i zbog primjesa materijala drugačijeg sastava. Omjer  $Fe_d/Fe_t$  raste s dubinom te se uspoređuje s omjerom Al/Si i ukazuje na jače trošenje prema dnu profila. Udio Fe oksida se povećava prema Bg horizontu (uzorak 4908) (**Tablica 5-11**).

Analizom rendgenske difrakcije uzoraka, utvrđeno je da svi uzorci sadrže kvarc, dolomit, plagioklas, tinjčaste minerale, kaolinit, klorit, getit, 14 Å minerale (vermikulite i/ili smektite), miješanoslojne minerale od kojih su većina nepravilno interstratificirani i amorfnu tvar (**Tablice 5-13, 5-14 i 5-15**) (**Slika 5-22**). Dominantne mineralne faze u frakciji čestica glina svih uzoraka su tinjčasti minerali, kaoliniti, 14 Å te miješanoslojni minerali, a klorit je prisutan u malom udjelu (**Tablica 5-15**) (**Slika 5-24**). No, prepoznat je u globalnim uzorcima te u neotopljenom ostatku što sugerira krupnije dimenzije listića klorita koji su veći od 2 µm.

Miješanoslojni minerali su nastali trošenjem tijekom pedogeneze iz matičnog supstrata (iz klorita i tinjčastih minerala) te se sastoje od illit-smektita, klorit-vermikulita te drugih pravilno i nepravilno interstratificiranih miješanoslojnih minerala. Svi uzorci sadrže vermikulite ili pravilno i nepravilno interstratificirane klorit-vermikulite. Prema SLOVENEK i BERMANEC (2006) sa smanjivanjem čestica u uvjetima površinskog trošenja, transformacija vermikulita u smektit je brža. Takva situacija bi se mogla pretpostaviti za najdublji horizont i uzorak 4908 koji je pretrpio značajnu eroziju tijekom



pedogeneze te sadrži indicije udjela illit/smektita. Kloriti u tlima lako prelaze u vermikulite te su u sedimentima česte pojave nepravilno interstratificiranih klorit-vermikulita. To bi potkrijepilo i pretpostavku da je klorit glavni izvor željeza koje sudjeluje u formiranju oksida (RUBINIĆ et al., 2013; SEDAK, 2015). Iz difrakcijskih slika orijentiranih preparata utvrdilo se prisustvo dominantno loše kristaliziranog kaolinita, premda je uočen i dobro kristalizirani (**Slika 5-25, 5-27 i 5-28**).

U svim uzorcima je prepoznat getit, dok se hematit potvrdio u dubljim horizontima (uzorci 4907 i 4908). Prema SCHWERTMANN i TAYLOR (1989) odnos hematit/getit direktno ovisi o klimi. Getit je obično jedini prisutni pedogenetski formirani Fe-hidroksid u tlima nastalim na područjima s hladnom i umjerenom klimom, a njegovom nastanku uvjetuju i visoki aktivitet H<sub>2</sub>O i viši sadržaj organske materije (DURN, 1996). Na temelju toga se može zaključiti o klimatskim varijacijama između donja dva horizonta crvenice i gornja dva horizonta lesa.

Fizikalna svojstva tla uključuju momentalnu vlagu i retencijski kapacitet tla za vodu koji su ocijenjeni osrednjim za obrađivane uzorke paleosedimentnog kompleksa. Paleotla su ocijenjena kao porozna na temelju vrijednosti volumne gustoće, gustoće čvrstih čestica i poroznosti. Kapacitet za zrak je naizmjenično velik i osrednji kroz horizonte (**Slika 5-29**) (**Tablice 5-17 i 5-18**). Kemijska svojstva tla su definirala gornji horizont paleotla Ck<sub>2</sub> (590 – 680 cm) kao jako karbonatan dok se s dubinom smanjuje udio karbonata što smo prethodno potvrdili terenskim istraživanjima i analizom rendgenske difrakcije. Horizonti su ocijenjeni kao dosta humozni sa udjelom humusa od 3,18 do 3,47 % s time da najveći udio humusa ima horizont Bg<sub>2</sub> (720 – 730 cm) (uzorak 4907). Udio ukupnog ugljika se generalno smanjuje prema dnu, osim izdvojenog skoka (2,84 %) na najdubljem horizontu Bg (730 – 750 cm). Udio organskog ugljika je varijabilnijeg sadržaja te je povezan sa prisustvom organske tvari (uzorak 4907 ima najveću vrijednost). No zbog migracije mlađeg ugljika putem korijenja biljaka koje penetrira iz viših horizonata u niže (dokaz su brojne rizokonkrecije), valja uzeti ove vrijednosti sa izvjesnom rezervom (DURN, 1996).

Uzorci se koreliraju sa OIS-4 (Würm), odnosno periodu od prije 57 000 do 71 000 godina (**Slika 5-30**). Nije isključeno da najdonji uzorak datiran optički stimuliranom luminiscencijom (SAV 1 ili 4907) daje mlađe rezultate no što ustvari jesu uslijed bioturbacije, pedogeneze, miješanja materijala, prisustva korijenja itd. Rezultati prikazani

u ZHANG et al. (u pripremi) se vrlo dobro mogu korelirati sa podacima sa Suska tijekom posljednjeg glacijala (WACHA et al., 2011).

Makroskopskom i mikroskopskom analizom mikromorfoloških preparata, uočeni su brojni dokazi intenzivne pedoturbacije, feromanganskih konkrecija i nodula koji indiciraju reduktivne uvjete uslijed zadržavanja vode i taloženja Fe i Mn oksida te Ca nodula, ispuna i prevlaka koje označavaju sekundarne karbonate otopljene iz nadležćih horizonata lesa (**Slika 5-32**). Već se makroskopski jasno razlučuju donja tri uzorka crvenog paleotla, odnosno ocrvenjenog lesa (Savudrija 1, 2 i 3) od gornjih svijetliji preparata lesa sa krotovinama dubljih horizonata (Savudrija 4, 5 i 6) (**Slika 5-32**). U svim uzorcima osnovne komponente čine kvarc, kalcit, trošeni i svježi muskovit, klorit, plagioklasi, feldspati, čert, fosili školjkaša i puževa te organska tvar. Uočeno je odsustvo glinenih prevlaka što indicira da nije došlo do iluvijacije minerala glina, a time i stvaranja iluvijalnog B horizonta (Bt). Zrna kvarca nisu zaobljena što što može ukazati na kraći eolski transport. Također je značajno izdvojiti prisustvo pedorelikata unutar kojih su uklopljeni ostaci prijašnjih tala koja su bila na vapnenačkoj podlozi prilikom nanosa lesa. Uočen je velik broj organskog tkiva u prazninama i pukotinama.

Navedeno istraživanje pokazuje da je crveno paleotlo koje bismo u širem smislu mogli nazvati crvenicom (*lat. sensu lato*) nastalo procesom ocrvenjivanja (rubifikacije) dominantno lesnog supstrata čiji nastanak je prethodio nastanku lesa koji se nalazi iznad samog paleotla (horizonti Ck<sub>2</sub> i BC). Navedeni proces predmnijeva dekalifikaciju i bisialitizaciju (trošenje primarnih alumosilikata, prvenstveno klorita i tinčastih minerala i formiranje različitih mješanoslojnih minerala glina). Tome u prilog idu kemijske, mineraloške i mikromorfološke analize. Pretpostavljamo da je iznad Bg horizonta nekada postojao i A horizont, ali on je vjerojatno bio izložen djelovanju erozije, a njegovi dijelovi vjerojatno su sadržani kao pedorelikti u BC horizontu (**Slika 5-32**; uzorci Savudrija 4 i 5). Dio matičnog supstrata, ali vrlo podređeno, predstavljaju i podinske karbonatne stijene. Nalaz glinovitih pedorelikata (često imaju tamniju boju zbog, pretpostavljamo, većeg udjela Fe-oksida) u osnovnoj masi crvenog paleotla jasno upućuje da je prije nastanka crvenog paleotla na površini okršene karbonatne stijene postojalo još starije tlo koje je erodirano i ušlo u obliku pedorelikata u tlo unutar kojeg su formirani Bg<sub>2</sub> i Bg horizonti. Važno je naglasiti da je crveno paleotlo drugačije od većine crvenica koje je DURN (1996) istražio na području Istre jer sadrži niže udjele DCB topivog željeza (srednja vrijednost Fe<sub>d</sub>/Fe<sub>t</sub> je 0,7; DURN et al., 2001)), manje kaolinita, više 14 Å filosilikata i mješanoslojnih

minerala glina i u njemu nisu utvrđene glinovite prevlake. Navedeno ukazuje da su procesi ocrvenjivanja bili opetovani na području Istre i da su se dešavali tijekom toplijih razdoblja u različitim pedogenetskim režimima (bisialitizacija i/ili sialitizacija).



## 7. Zaključak

U okviru ovog rada izvršena su opsežna terenska i laboratorijska istraživanja donjeg dijela pedosedimentnog kompleksa Savudrije kojima su utvrđene mineraloške, geokemijske, pedološke, pedofizikalne i mikromorfološke značajke paleotla koje leži na vapnenačkoj podlozi te lesa istaloženog povrhnjega. Dobiveni rezultati su omogućili rekonstrukciju procesa koji su se odvijali tijekom posljednjeg glacijala na području pedosedimentnog kompleksa Savudrije. Napravljene su optički i infracrveno stimulirane luminiscencije koje su donje horizonte kronološki smjestile u OIS-4 stadij (57 – 71 ka). Upravo te analize su omogućile korelaciju podataka sa Suska tijekom istog glacijalnog perioda. Značajno je za izdvojiti kako se nije razvio iluvijalni B horizont (Bt) premda postoje dokazi trošenja primarnih alumosilikata. Duž cijelog pedosedimentnog kompleksa utvrđeni su sekundarni karbonati kojima je najobilniji uzorak 4910 (Ck<sub>2</sub>), a potječu iz mladih lesnih naslaga iznad Ck<sub>2</sub> horizonta. Veliku ulogu tijekom interpretacije su imali geokemijski omjeri prema SHELDON i TABOR (2009) koji su upućivali na izrazito trošenje, porast udjela gline te na istu provenijenciju deponiranog lesa. Glavni zaključci koji su proizašli iz ovog rada su:

(1) U donjem dijelu pedosedimentnog kompleksa terenskim i laboratorijskim istraživanjima utvrđeni su slijedeći (paleo) pedološki horizonti: Ck<sub>2</sub>-BC-Bg<sub>2</sub>-Bg-R. (prema WRB, 2006).

(2) Istraživanja su pokazala da je crveno paleotlo (horizonti Bg<sub>2</sub> i Bg) nastalo procesom ocrvenjivanja (rubifikacije) dominantno lesnog supstrata. Prije nastanka crvenog paleotla na površini okršenog krednog vapnenca postojalo je još starije tlo koje je erodirano. Dokaz tomu su brojni pedorelikti koji su pronađeni u mikromorfološkim preparatima, a predstavljaju djeliće tog paleotla. Procesi dekalifikacije i bisialitizacije su bili izrazito važni tijekom trošenja paleotla za vrijeme toplijih razdoblja te su ishodili nastanak miješanoslojnih minerala glina. Razlika u pedookolišima gornjih i donjih horizonata uviđa se geokemijskim omjerom U/Th te omjerom Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>d</sub> koji ima najviše vrijednosti u najplićem uzorku 4910.

(3) Za određivanje starosti sedimentacije lesa i paleotla korištene su optički i infracrveno stimulirana luminiscencija koje su dale slične rezultate (u okviru pogreške).

Najdonje analiziran uzorak (SAV 1) odgovara uzorku 4907 (Bg<sub>2</sub>) te ima vjerojatno podcijenjenju vrijednost ( $63,1 \pm 5,9$  ka) uslijed niza faktora kao pedogeneza, bioturbacija i ostalo. Starost lesa i paleotla odgovara OIS-4 stadiju te za lesne uzorke (SAV 2 i 3) koji odgovaraju uzorcima 4906 (BC) i 4910 (Ck<sub>2</sub>) iznosi  $54,2 \pm 3,8$  ka i  $68,4 \pm 6,8$  ka za optički stimuliranu luminiscenciju, odnosno  $64,9 \pm 3,9$  ka i  $64,7 \pm 4,5$  ka za infracrveno stimuliranu luminiscenciju (ZHANG et al., u pripremi).

(4) Frakcija čestica glina svih analiziranih uzoraka sadrži tinjčaste minerale, dobro i loše kristaliziran kaolinit, getit, 14 Å minerale (vermikulit i/ili smektit), miješanoslojne minerale glina i to illit-smektit i klorit-vermikulit od kojih su većina nepravilno interstratificirani. Klorit u glinovitoj frakciji nije uočen, no prepoznat je u globalnim uzorcima te u neotopljenom ostatku što sugerira krupnije dimenzije listića klorita većih od 2 µm. Pretpostavljeno je da je procesom trošenja klorita nastao mješanoslojni mineral glina klorit-vermikulit, a iz željeza koje se tim procesom oslobodilo formirani su Fe-oksidi. . U svim uzorcima je prepoznat getit, dok se hematit potvrdio u dubljim horizontima predstavljenim uzorcima 4907 (Bg<sub>2</sub>) i 4908 (Bg). Getit je obično jedini prisutni pedogenetski formirani Fe-oxid u tlima nastalim na područjima s hladnom i umjerenom klimom, što dodatno potvrđuje klimatske varijacije između donja dva horizonta crvenice i gornja dva horizonta lesa. S obzirom na mineralošku analizu, udjele DCB topivih Fe oksida te odsustva glinenih prevlaka, važno je istaknuti da se crveno paletlo pedosedimentnog kompleksa Savudrije razlikuje od većine crvenica do sada istraživanih u Istri.

## 8. Literatura

- BENAC, Č. (1994): Inženjerskogeološke osobitosti obalnog pojasa i podmorja riječkog zaljeva. – Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 152 str.
- BERGER, G.W., PILLANS, B.J., BRUCE, J.G., McINTOSH, P.D., (2002): Luminescence chronology of loess-paleosol sequences from southern South Island, New Zealand. *Quaternary Science Review* 21, 1899-1913.
- BETTIS, E.A., MUHS, D.R., ROBERTS H.M., WINTLE, A.G. (2003): Last glacial loess in the conterminous U.S.A – *Quaternary Science Reviews* vol. 22: 1907-1946.
- BOGNAR, A., KLEIN, V., TONČIĆ-GREGL, R., ŠERCELJ, A., MAGDALENIĆ, Z. & CULIBERG, M. (1983): Kvartarne naslage otoka Suska i Baške na otoku Krku i njihovo geomorfološko značenje u tumačenju morfološke evolucije kvarnerskog prostora. – *Geografski glasnik* 45: 7 – 32.
- BOKHORST, M.P., VANDENBERGE, J., SÜMEGI, P., ŁANCZONT, M., GERASIMENKO, N.P., MATVIISHINA, Z.N., MARKOVIĆ, S.B., FRECHEN, M., (2010): Atmospheric circulation patterns in central and eastern Europe during the Weichselian Pleniglacial inferred from loess grain-size records. *Quaternary International*, doi. 10.1016/j.quaint.2010.07.018.
- BREWER, R. (1964): *Fabric and mineral analysis of soils*. John Wiley & Sons, New York, NY.
- BULLOCK, P., FEDEROFF, N., JONGERIUS, A., STOOPS, G., TURSINA, T. i BABEL, U. (1985): *Handbook for soil thin section description*. Waine Research Publications, Wolverhampton, UK.

- CARTER-STIGLITZ, B., BANERJEE, S.K., GOURLAN, A., OCHES, E., (2006): A multi proxy study of Argentina loess: Marine oxygen isotope stage 4 and 5 environmental record from pedogenic hematite. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 239, 45-62.
- CREMASHI, M. (1987): Loess deposits of the Po plain and the adjoining Adriatic basin (Northern Italy). In: Pécsi, M. and French, H.D. (eds.): *Loess and Periglacial Phenomena: 125-140*, Budapest (Akademiai Kiado).
- CREMASCHI, M. (1990): Stratigraphy and paleoenvironmental significance of the loess deposits on Susak island (Dalmatian archipelago). – *Quaternary International*, vol. 5: 97-106.
- D'AMBROSI, C. (1939): Ricerche sullo sviluppo tettonico e morfologico dell'Istria e sulle probabili relazioni tra attività sismica e la persistente tendenza al corrugamento della regione. *Boll. Soc. adriatica sc. mat., Trieste*, 37, Udine.
- DODONOV, A.E., (1991): Loess of Central Asia. *GeoJournal* 24.2, 185-194.
- DONGHUAI, S., Bloemendal, J., Rea, D.K., Zhisheng, A., Vandenberghe, J., Huayu, L., Ruixia, S., Tungsheng, L., (2004): Bimodal grain-size distribution of Chinese loess, and its palaeoclimatic implications. *Catena* 55, 325-340.
- DULLER, G.A.T. (2008): *Luminescence Dating; guidelines on using luminescence dating in archaeology*. Swindon; English Heritage, p. 43.
- DURN, G. (1996): Origin, composition and genesis of Terra Rossa in Istria. – *Doktorski rad*, Sveučilište u Zagrebu, p. 204.
- DURN, G., SLOVENEK, D. & ČOVIĆ, M. (2001): Distribution of Iron and Manganese in Terra Rossa from Istria and its Genetic Implications. – *Geologica Croatica*, 54/1: 27- 36.

- FRECHEN, M., (1999): Luminescence dating of loessic sediments from the Loess plateau, China. *Geologische Rundschau* 87, 675-684.
- GRAČANIN, M. (1951): *Pedologija (Tloznanstvo) — Bodenkunde*. 1. Teil: Bodenbildung (1946); 2. Teil: Physiographie der Böden (1947). Poljoprivredni nakladni zavod, Zagreb.
- GUO, Z., Liu, T., Fedoroff, N., Wei, L., Ding, Z., Wu, N., Lu, H., Jiang, W., An, Z., (1998): Climate extremes in Loess of China coupled with the strength of deep-water formation in the North Atlantic. *Global and Planetary Change* 18, 113-128.
- HAASE, D., Fink, J., Haase, G., Ruske, R., Pécsi, M., Richter, H., Altermann, M., Jäger, K.D., (2007): Loess in Europe – its spatial distribution based on a European Loess Map, scale 1:2,500,000. *Quaternary Science Reviews* 26, 1301-1312.
- HADINGER, W. (1845): *Geognostische Übersichtskarte der Österreichischen Monarchie*. 1 : 864 000, Wien
- HADINGER, W. (1849): *Versteinerungen von Istrien*. *Berichte von Haidinger* 5, Wien.
- HARNOIS, L. (1988): The CIW index: a new chemical index of weathering – *Sedimentary geology* 55: 319-322.
- HAUER, F. (1868): *Geologische Übersichtskarte der Österreichischen Monarchie, Blatt VI, Ostliche Alpenlender*, *Jahrb. Geol. R.A.* pp. 1 – 44, Wien.
- HAYS, J.D., IMBIRE, J., SHACKLETON, N.J. (1976): Variations in Earth's orbit: Peacemake of the Ice Ages – *Science* 194: 1121-1132.
- HEĆIMOVIĆ, I. (2009): *Tumač geološke karte Republike Hrvatske M 1 : 300 000*. Poglavlje o Kvartaru, Geološki institut, Zagreb.

- JACKSON, M.L. & ABDEL-KADER, F.H. (1978): Kaolinite intercalation procedure for all sizes and types with X-ray diffraction spacing distinctive from other phyllosilicates. – *clays & clay Minerals*, 26, 81-87.
- JONGERIUS, A. & RUTHERFORD, G.K. (ED.) (1979): *Glossary of soil micromorphology*. Pudoc, Wageningen, the Netherlands.
- KAHMANN, J.A., SEAMAN III, J. & DRIESE, S.G., (2008): Evaluating trace elements as paleoclimate indicators: multivariate statistical analysis of late Mississippian Pennington Formation Paleosols, Kentucky, USA. *Journal of Geology* 116, 254–268.
- KUKLA, G. (1987): Loess stratigraphy in Central China. *Quaternary Science Reviews* 6, 191-219.
- LI, Y.-H. (2000): *A Compendium of Geochemistry*. Princeton University Press: 475p.
- LIPOLD, M. V. (1858): *Kreide und Eocen von Triest und Istrien*. Jahrb. Geol. Reichsanst o. Wien.
- LISIECKI, L. E., and M. E. RAYMO (2005): A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}O$  records, *Paleoceanography*, 20, PA1003, doi:10.1029/2004PA001071.
- MAYNARD, J.B. (1992): Chemistry of modern soils as a guide to interpreting Precambrian paleosols – *Journal of Geology* 100: 279-289.
- MIKULČIĆ PAVLAKOVIĆ, S., CRNJAKOVIĆ, M., TIBLJAŠ, D., ŠOUFEK, M., WACHA, L., FRECHEN, M. & LACKOVIĆ, D. (2011): Mineralogical and Geochemical Characteristics of Quaternary Sediments from the Island Of Susak (Northern Adriatic, Croatia). – *Quaternary International*, 234/ 1-2: 32-49.
- MORLOT, A. (1848): *Geologische Karte von Istrien*. Berichte von Haidinger 4, Wien.

MUNSELL SOIL COLOR CHARTS (1994): Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation, New Windsor

NESBIT, H.W. & YOUNG, G.M. (1982): Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. – *Nature* 299, 715-717. 103

PATEKAR, M. (2015): Mineraloške, geokemijske i pedofizikalne značajke poligenetskog tla razvijenog na kasno glacijalnom lesu (OIS 2) otoka Suska. – Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 86 str.

PEREZ-HUERTA, A. & SHELDON, N.D., (2006): Pennsylvanian sea level cycles, nutrient availability, and brachiopod community structure. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 230, 264–279.

PILLANS, B. & WRIGHT, I., (1990): 500,000-year paleomagnetic record from New Zealand loess. *Quaternary Research* 33, 178-187.

PLENČAR, M. (1963): Kreda v slovenskih Dinaridih. *Paleontološki atlas*, pp. 4-45, 1 prilog, 76 tabel, tipkan izvod, arhiv Geološkega zaseda; Ljubljana.

POJE, M., (1985): Praporne naslage vukovarskog profila i njihova stratigrafska pripadnost. *Geološki Vjesnik* 38, 45-66.

POLŠAK, A. (1963): Osnovna geološka karta SFRJ, tumač lista Pula, M 1 : 100 000 Arhiv. Inst. za geol. istraž. br. 156/63, Zagreb.

POLŠAK, A. i ŠIKIĆ, D. (1963): Osnovna geološka karta SFRJ, Tumač lista Rovinj, 1 : 100 000, Arhiv instituta za geološka i rudarska istraživanja, Zagreb.

ROBERTS, H.M., MUHS, D.R., WINTLE, A.G., DULLER, G.A.T., BETIS III, E.A., (2003): Unprecedented last-glacial mass accumulation rates determined by luminescence dating of loess from western Nebraska. *Quaternary Research* 59, 411-419.

- RUBINIĆ, V., DURN, G., HUSNJAK, S., TADEJ, N. (2013): Composition, properties and formation of Pseudogley on loess along a precipitation gradient in the Pannonian region of Croatia – Elsevier, Catena 113: 138-149.
- RUBINIĆ, V., DURN, G., HUSNJAK, S. & TADEJ, N. (2014): Composition, properties and formation of Pseudogley on loess along a precipitation gradient in the Pannonian region of Croatia. – Catena 113, 138-149.
- RUKAVINA, D., (1983): O stratigrafiji gornjeg pleistocena s osvrtom na topla razdoblja i njihov odraz u naslagama na području Jugoslavije. Rad JAZU 19, 199-221, Zagreb.
- SACCO, F. (1924): Shema geologica dell' Istria. 1 : 200 000, L'Universo 5.
- SALOPEK, M. (1954): Osnovne crte geologije Ćićarije i Učke. Prir. istraživanja JAZU 26, pp. 59-98, 16 tabel; Zagreb.
- SALOPEK, M. (1956): Geološka građa i struktura južnog dijela Labinskog bazena, Prir. istraživanja JAZU 27. pp. 9-26, 4 tabele, 1 karta, Zagreb.
- SCHUBERT, R. (1905): Zur Stratigraphie des Istrisch-norddalmatinischen Mitteleozäns. Jahrb. geol. R.A., p. 153, Wien.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. (1989): Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (eds.): Minerals in Soil Environments. 2nd ed. – Soil Sci. Soc. Am. Book Series, 379-438
- SEDAK, M. (2015): Rekonstrukcija nastajanja najstarijeg crvenog paleotla smještenog na dnu les-paleotlo sekvencije na otoku Suska. – Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 104 str.
- SHELDON, N.D. (2006): Abrupt chemical weathering increase across the Permian-Triassic boundary - Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 231: 315-321.



- SHELDON, N.D. & TABOR, N.J. (2009): Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. – Elsevier, in press, p. 52
- SLOVENEK, D. i BERMANEC, V. (2006): Sistematska mineralogija. – Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu - Zagreb; 359 str.
- SLOVENEK, D. (2011): Opća mineralogija. – Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu - Zagreb; 350 str.
- SPOSITO, G., (1989): The Chemistry of Soils (Chaps. 8 and 9). New York: Oxford University Press, p. 277.
- STACHE, G. (1889): Die liburnische Stufe und deren Grenzhorizonte. Abg. geol. R.A., XIII, Wien.
- STOOPS, G. (2003): Guidelines for Analysis and Description of Soil and Regolith Thin Sections. Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2003.
- ŠIKIĆ, D. (1951): O mogućnostima nalaska novih produktivnih ugljenosnih naslaga u Pazinskom bazenu Istre. Geol. vjesnik 5-7, Zagreb.
- ŠIKIĆ, D. (1952): Geološko kartiranje područja Vodica – Dana – Movraža – I Sočerga. Arhiv instituta za geološka i rudarska istraživanja, br. 2064, Zagreb.
- ŠIKIĆ, D. (1958): Entwicklung des Jungeren Palaogens in Istrien und Dalmatien. Bull. sc. Consc. Acad. R.P.F. Yougoslav. Lettres 4/1, Zagreb.
- ŠIKIĆ, D. i POLŠAK, A. (1963): Osnovna geološka karta SFRJ. Tumač lista Labin, 1 : 100 000, Arhiv Instituta za geološka i rudarska istraživanja, Zagreb.
- TIŠLJAR, J., VLAHOVIĆ, I. MATIČEC, D. i VELIĆ, I. (1995): Platformni facijesi od gornjeg titona do gornjeg alba u zapadnoj Istri i prijelaz u tempestitne, kliniformne i rudistne biolilitne facijese donjeg cenomana u južnoj Istri (ekskurzija B)- U: VLAHOVIĆ, I. i VELIĆ, I. (ed.): vodič ekskurzija, 1. Hrvatski geološki kongres, 67- 110, Zagreb.

WARDABASSO, S. (1923): Uno sguardo alla stratigrafia del terziario dell' Istria a proposito di un livello fossilifero. Atti Acad. Ven. Trent. Istr. 14, pp. 2-45, Padova.

VELIĆ, I., TIŠLJAR, J., MATIČEC, D. i VLAHOVIĆ, I. (1995): Opći prikaz geološke građe Istre. – U: VLAHOVIĆ, I. i VELIĆ, I. (ed.): Vodič ekskurzija, 1. Hrvatski geološki kongres, 5-30, Zagreb.

VLAHOVIĆ, I., TIŠLJAR, J., VELIĆ, I. & MATIČEC, D. (2005): Evolution of the Adriatic Carbonate Platform: Paleogeography, main events and depositional dynamics. – *Paleogeography, Paleoclimatology, paleoarcheology* 220: 333-360.

VRKLJAN, M. (2000): Instrumentalne metode analize – Skripta za internu uporabu, RGNF, Zagreb, 2000.

WACHA, L. & FRECHEN, M. (2011): The geochronology of the „Gorjanović loess section“ in Vukovar, Croatia. – *Quaternary International* 240(1): 87-99.

WACHA, L., MIKULČIĆ PAVLAKOVIĆ, S., NOVOTHNY, A., CRNJAKOVIĆ, M. i FRECHEN, M. (2011): Luminescence dating of Upper Pleistocene loess from the Island of Susak in Croatia. – *Quaternary International* 240 (1): 24-51.

WALKER, M. (2005): *Quaternary Dating Methods*. John Wiley & Sons, London, p. 286.

WELZ, B. & SPERLING, M. (1998): *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd, Completely Revised Edition. ISBN: 978-3-527-28571-6, p. 965, Weinheim, New York: Wiley-VCH.

ZHANG, J., ROLF, C., WACHA, L., TSUKAMOTO, S., DURN, G. i FRECHEN, M. (in preparation): Luminescence dating and palaeomagnetic age constraint on a last glacial loess-palaeosol sequence from Istria, Croatia.

IUSS Working Group WRB, (2006): *World reference base for soil resources 2006*. - World Soil Resources Reports. 103. FAO, Rome. 104.

### **Google karte**

<https://www.google.hr/maps>

Pristupljeno 03.06.2016. u 15:47h.

### **Kalkulator za izračun površine putem Google karata**

<https://www.daftlogic.com/projects-google-maps-area-calculator-tool.htm>

Pristupljeno 30.05.2016. u 13:30h.

### **Službeni turistički portal Istre**

<http://www.istra.hr/hr/regije-i-mjesta/mjesta-i-gradovi/ltz-savudrija/upoznajte-savudriju>

Pristupljeno 31.05.2016. u 11:15h.

### **Stokesov zakon**

<https://www.britannica.com/science/Stokess-law>

Pristupljeno 17.07.2016. u 17:17h.

### **Fe i Mn oksidi**

<https://soils.ifas.ufl.edu/faculty/grunwald/teaching/eSoilScience/oxides.shtml>

Pristupljeno 30.07.2016. u 18:30h.